



DIPLOMARBEIT

Frau
Christin Schulze

**Laserpulsabscheidung (PLD) und Laser-
pulsspannungsrelaxation (PLS) von ta-C
– Schichten und Untersuchung des Ein-
flusses von Dotierungskonzentrationen
auf die Schichteigenschaften**

2011

DIPLOMARBEIT

Laserpulsabscheidung (PLD) und Laser- pulsspannungsrelaxation (PLS) von ta-C – Schichten und Untersuchung des Ein- flusses von Dotierungskonzentrationen auf die Schichteigenschaften

Autor:

Frau

Christin Schulze

Studiengang:

Physikalische Technik

Seminargruppe:

PT06wL1

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel

Zweitprüfer:

Dipl.-Ing. Katja Günther

Mittweida, Januar 2011

Bibliografische Angaben:

Schulze, Christin:

Laserpulsabscheidung (PLD) und Laserpulsspannungsrelaxation (PLS) von ta-C – Schichten und Untersuchung des Einflusses von Dotierungskonzentrationen auf die Schichteigenschaften –2010. –S.

Mittweida, Hochschule Mittweida (FH), University of Applied Sciences,
Fakultät Mathematik, Naturwissenschaften, Informatik, Diplomarbeit, 2011

Referat:

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Untersuchungen der Einflüsse von unterschiedlichen Schichtdicken, des Beschichtungswinkels und der Dotierungspartner sowie des Dotierungsgrades auf die Schichteigenschaften von ta-C – Schichten durchgeführt. Als Dotierungspartner wurde Silber und Bor ausgewählt. Zur Herstellung der Schichten standen zwei KrF - Excimerlaser der Typen LPX Pro 305, davon einer mit stabilem und einer mit instabilem Resonator, der Firma COHERENT zur Verfügung. Im Vordergrund standen die Analysen der Partikeldicke, der Oberflächenrauheit, die Untersuchung der Haftfestigkeit und der Härte, sowie die Bestimmung der Schichteigenspannungen. Ziel ist es superharte, verschleißfeste und spannungsfreie ta-C – Schichten herzustellen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	I
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
Formelzeichen	VIII
Einleitung.....	1
Aufgabenstellung.....	2
1. Theoretische Grundlagen.....	3
1.1 Das Material Kohlenstoff	3
1.2 Abscheideverfahren.....	7
1.3 Wechselwirkungsprozesse	11
1.4 Theoretische Betrachtung der Spannungsreduzierung in der ta-C – Schicht.....	13
1.5 Dotierung von diamantartigen Kohlenstoffschichten mit Silber und Bor	15
2. Technische Grundlagen	23
2.1 Die Laseranlage, Ablationstechnik und verwendete Substrate	23
2.2 Oberflächenprofilometer	26
2.3 Photospektrometer.....	28
2.4 Ritztest.....	32
2.5 Härtemessung	35
3. Grundlagenuntersuchungen	37
3.1 Bestimmung einer optimalen Abtragsgeometrie	37
3.2 Ablatierte Teilchenzahl in Abhängigkeit der Laserenergie und – Fluenz	40
3.3 Laserstrahlprofil.....	46
3.4 Ablationsverteilung.....	47
3.5 Vergleich des Ablationsverhaltens verschiedener Materialien	50
4. Experimentelle Durchführung und Untersuchung der Schichteigenschaften	56

4.1	Änderung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke	56
4.1.1	Experimenteller Ablaufplan.....	56
4.1.2	Ergebnisse	57
4.2	Schichteigenschaften in Abhängigkeit des Einfallswinkels der ablatierten Teilchen	60
4.2.1	Experimenteller Ablaufplan.....	60
4.2.2	Theoretische Betrachtung der Abhängigkeit vom Beschichtungswinkel.....	61
4.2.3	Ergebnisse	62
4.3	Einflüsse der Dotanten und des Dotierungsgrades	67
4.3.1	Experimenteller Ablaufplan.....	67
4.3.2	Ergebnisse für die Dotierung mit Bor	68
4.3.3	Ergebnisse für die Dotierung mit Silber	71
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	74
5.1	Zu den Grundlagenuntersuchungen	74
5.2	Zur Untersuchung der Eigenschaften von ta-C – Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken	75
5.3	Zur Untersuchung der Eigenschaften von ta-C – Schichten in Abhängigkeit des Einfallswinkels der ablatierten Teilchen	75
5.4	Zur Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Dotierungsmaterialien und des Dotierungsgrades auf die Schichteigenschaften	76
Anlage A	LXXVIII
Literatur	LXXXIV
Danksagung	XC
Eidesstattliche Erklärung	XCI

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: schematische Darstellung der sp^3 -Orbitale im Diamantatom. ...	4
Abbildung 2: Diamantgitterstruktur.[13]	4
Abbildung 3: schematische Darstellung der sp^2 -Orbitale im Graphit.	5
Abbildung 4: Graphitgitterstruktur.[13]	5
Abbildung 5: Gitterstruktur in amorphem Kohlenstoff.....	5
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Ablationsprozesses: a - Absorption des Laserstrahls, b - Bildung des hoch dichten Plasmas, c - Expansion und Herausschleudern der Teilchen [13].	12
Abbildung 7: Skizze des Ablations- und Entspannungsprinzips.	13
Abbildung 8: Diagramm des Temperaturfeldes in ta-C, hervorgerufen durch einen Laserpuls beim Entspannungsprozess.[13]	15
Abbildung 9: Foto der Anlage.	23
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Anlagenapparaturen.	24
Abbildung 11: Darstellung der verwendeten Substratklippung gegenüber der Targetnormalen.....	25
Abbildung 12: Skizze des Siliziumwafers, die grauen Striche zeigen die geritzten Stellen.....	26
Abbildung 13: Skizze des Messprinzips beim DEKTAK.....	27
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Verbiegung des Substrates mit Schicht [46].....	28
Abbildung 16: Skizze zur Interferenzbildung an dünnen Schichten.....	29

Abbildung 17: Messkurve einer Schichtdickenmessung mit dem UV/VIS - Spektrometer.....	31
Abbildung 18: Skizze des Ritztest - Vorgangs.....	32
Abbildung 19: Mikroskopaufnahme der Ritzspur und optische Auswertung der kritischen Lasten L_{c1} , L_{c2} und L_{c3}	33
Abbildung 20: Darstellung eines "Ritzes" zur optischen Bestimmung der kritischen Lasten. Ab L_{c1} : Rissbildung außerhalb der Schicht. Ab L_{c2} : Rissbildung innerhalb der Schicht und Abplatzungen der Schicht. Ab L_{c3} : Durchdringen des Indenters bis auf das Grundmaterial, Versagen der Schicht.	33
Abbildung 21: Diagramm zur Auswertung des Ritztestes anhand der Reibkraft und des Reibkoeffizienten sowie der akustischen Emission.....	34
Abbildung 22: Elektronenmikroskopaufnahme eines Berkovich - Indenters aus Diamant [54].	35
Abbildung 23: Darstellung des Prinzips der Eindringprüfung [57].....	36
Abbildung 24: Diagramm der Ablationsfleckgrößen in Abhängigkeit der Linsenposition. Flächeninhalte ermittelt mit dem Digitalmikroskop.....	38
Abbildung 25: Diagramm der Abhängigkeit der Fluenz von der Ablationsfleckgröße bei verschiedenen Energien.	39
Abbildung 26: Ablationsfleck auf PMMA beim Abstand 66 cm der Linse von der Targetoberfläche bei der Energie 355 mJ. Aufgenommen mit dem Digitalmikroskop der Firma KEYENCE.	39
Abbildung 27: Ablationsfleck auf PMMA beim Abstand 63 cm der Linse von der Targetoberfläche bei der Energie 355 mJ. Aufgenommen mit dem Digitalmikroskop der Firma KEYENCE.	39
Abbildung 28: Diagramm der gemessenen Ablationstiefen in Abhängigkeit der jeweils verwendeten Fluenz.	42

Abbildung 29: Diagramm der ablatierten Teilchen pro Puls in Abhängigkeit von der Entfernung der Linse von der Targetoberfläche.....	43
Abbildung 30: Digitalmikroskopaufnahme eines Abtragsfleckes, der bei einem Abstand der Linse vom Target von 60 cm auf Graphit erzeugt wurde.	44
Abbildung 31: Digitalmikroskopaufnahme eines Abtragsfleckes, der bei einem Abstand der Linse vom Target von 63 cm auf Graphit erzeugt wurde.	44
Abbildung 32: Diagrammdarstellung des Ablationsprofils in a) 3D-Darstellung und b) in der Draufsicht.	46
Abbildung 33: Vergleich der über die "längere" Seite gemessenen Schichtdickenverteilung mit simulierten Kosinusverteilungen verschiedener Ordnungen.	49
Abbildung 34: Vergleich der über die "kürzere" Seite gemessenen Schichtdickenverteilung mit simulierten Kosinusverteilungen verschiedener Ordnungen.	50
Abbildung 35: Digitalmikroskopaufnahme des Ablationsfleckes auf dem Silbertarget. Verwendete Fluenz hierbei: 12 J/cm ² . Abstand Linse zur Targetoberfläche: 66 cm.	52
Abbildung 36: Digitalmikroskopaufnahme des Ablationsfleckes auf dem Bortarget. Verwendete Fluenz hierbei: 12 J/cm ² . Abstand Linse zur Targetoberfläche: 66 cm.	52
Abbildung 37: Diagramm zur Schichtdickenverteilung von Bor und Silber im Vergleich mit Graphit. Gemessen wurde hier über die "kurze" Seite.	54
Abbildung 38: Diagramm zur Schichtdickenverteilung von Bor und Silber im Vergleich mit Graphit. Gemessen wurde hier über die "lange" Seite.	54
Abbildung 39: Digitalmikroskopaufnahme einer 1 µm dicken taC Schicht. Optimal bei 110 mJ/cm ² entspannt.....	57
Abbildung 40: Digitalmikroskopaufnahme einer 4 µm dicken taC - Schicht. Optimal bei 110 mJ/cm ² entspannt.....	57

Abbildung 41: Darstellung der Rauheiten in Abhängigkeit der Schichtdicke.	58
Abbildung 42: Diagramm der kritischen Lasten in Abhängigkeit der Schichtdicken.....	58
Abbildung 43: Digitalmikroskopaufnahme eines Teils der Ritzspur in einer 1 μm - dicken ta-C Schicht.	59
Abbildung 44: Digitalmikroskopaufnahme eines Teils der Ritzspur in einer 4 μm - dicken ta-C - Schicht.....	59
Abbildung 45: Skizze des Versuchsaufbaus mit den verschiedenen Winkeleinstellungen. Der mittlere Abstand wurde von der Mitte des Targets bis zur Mitte des Substrates bestimmt.....	60
Abbildung 46: Foto des Rezipienteninneren mit Substrathalter in veränderter Winkelstellung. 1 – Targethalter mit 2 Targets, 2 – Substrathalter mit Motor, 3 – Motorhalterung.	61
Abbildung 47: Messdiagramm der Schichtdickenmessungen mit dem SPEKORD.	63
Abbildung 48: Digitalmikroskopaufnahme der Probe vom 25. Juni. Winkel des Substrates zur Targetoberfläche 0°.....	64
Abbildung 49: Digitalmikroskopaufnahme der Probe vom 7. Juli. Winkel des Substrates zur Targetoberfläche 60°.....	64
Abbildung 50: Diagramm zur Abhängigkeit des Versagens der Schichten vom Beschichtungswinkel.	65
Abbildung 51: Digitalmikroskopaufnahme der Ritzspur der Probe vom 25.6.2010, welche unter einem Winkel von 0° beschichtet wurde.	66
Abbildung 52: Digitalmikroskopaufnahme der Ritzspur der Probe vom 7.7.2010, welche unter einem Winkel von 60° beschichtet wurde.	66

Abbildung 53: Diagramm der Härte in Abhängigkeit der Eindrucklast für Substrate, welche bei unterschiedlichen Beschichtungswinkeln beschichtet wurden.	66
Abbildung 54: Digitalmikroskopaufnahme einer Bordotierten ta-C - Schicht mit einem Boranteil von 3,5%.....	69
Abbildung 55: Digitalmikroskopaufnahme einer Bordotierten ta-C - Schicht mit einem Boranteil von 20%.....	69
Abbildung 56: Digitalmikroskopaufnahme einer Bordotierten ta-C - Schicht mit einem Boranteil von 40%.....	69
Abbildung 57: Diagramm der Rauheiten der ta-C - Schichten in Abhängigkeit des Boranteils.	70
Abbildung 58: Diagramm zur Abhängigkeit der Eigenspannung in den ta-C - Schichten vom Boranteil.....	70
Abbildung 59: Digitalmikroskopaufnahme einer Silberdotierten ta-C - Schicht mit einem Silberanteil von 3,5%.	71
Abbildung 60: Digitalmikroskopaufnahme einer Silberdotierten ta-C - Schicht mit einem Silberanteil von 20%.	71
Abbildung 61: Digitalmikroskopaufnahme einer Silberdotierten ta-C - Schicht mit einem Silberanteil von 40%.	71
Abbildung 62: Diagramm zur Abhängigkeit der Rauheit vom Silberdotierungsgrad in den ta-C - Schichten.	72
Abbildung 63: Diagramm zur Abhängigkeit der Eigenspannungen der mit Silberdotierten ta-C - Schichten vom Silberanteil.....	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von Diamant, Graphit und ta-C. Quellen: [1], [8], [9], [10], [11], [12], [14], [15], [6], [16], [17]	6
Tabelle 2: Formelzeichen der Gleichungen	14
Tabelle 3: Parameter des KrF - Excimerlasers LPX Pro	23
Tabelle 4: Nummerierung	25
Tabelle 5: Formelzeichen der Stony-Gleichung	27
Tabelle 6: Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Fluenz und der Abtragstiefe pro Puls.....	43
Tabelle 7: Ablatierte Teilchenzahl	51
Tabelle 8: Parameter der Bor- und Silberablation	52
Tabelle 9: Anzahl der Bor- und Silberteilchen	52
Tabelle 10: Parameter der PLD und PLS.....	56
Tabelle 11: Parameter zur Bor- und Silberdotierung.....	68

Abkürzungsverzeichnis

CVD	Chemical Vapour Deposition
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
FCVA	Filtered Cathodic Vacuum Arc
MSIBD	Mass Selective Ionbeam Deposition
PLD	Pulsed Laser Deposition
PLS	Laserpulsspannungsrelaxation
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical Vapour Deposition
ta-C	tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff
UV	Ultraviolett
VIS	visible, Bereich des sichtbaren Lichtes

Formelzeichen

L_c	Kritische Last
A	Fläche
α	Absorbtionskoeffizient
d_f	Schichtdicke
d_s	Substratdicke
E_p	Pulsenergie
E_s	E-Modul
f_p	Pulsfrequenz
h	Höhe
H	Fluenz
H_G	Grenzfluenz
I	Intensität
I₀	Intensität
λ	Wellenlänge
l	Länge
m_{max}	Maxima bestimmter Ordnung
m_T	Masse eines Teilchens
n	Brechzahl
N	Teilchenanzahl
v_s	Poisson - Zahl
r	Biegeradius nach der Beschichtung
ρ	Dichte
r₀	Biegeradius vor der Beschichtung
σ	Schichteigenspannung
V	Volumen

Einleitung

Dünne Schichten, das heißt Schichten im wenige Mikro- und Nanometerbereich, aufgebracht auf einem wesentlich dickeren Grundmaterial. Der Zweck solcher Schichten kann ganz unterschiedlich sein: so werden Schichten im Allgemeinen für dekorative Zwecke, Korrosionsschutz, Ver- oder Entspiegelung von Gläsern oder Verschleißschutz eingesetzt. Dünne Schichten erlangen in der Hinsicht eine große Bedeutung in der Industrie und Wirtschaft, da sie oft andere physikalische Eigenschaften zeigen als wenn sie in massiver Form vorliegen. Ebenso spielt die Materialökonomie eine große Rolle, da wesentlich weniger Material des Stoffes zur Herstellung gebraucht wird und die Fertigungsverfahren sich immer weiter verbessern.

Eine Möglichkeit der Beschichtung ist das PVD – Verfahren, im Speziellen das PLD – Verfahren, was bei dieser Arbeit Anwendung gefunden hat. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Schichten fast beliebig in ihren Eigenschaften zu variieren und auf ihren Verwendungszweck abzustimmen. In dieser Arbeit steht nun im Vordergrund die Beurteilung dieser Eigenschaften, mit dem Hauptaugenmerk darauf, verschleißfeste und harte Schichten zu erzeugen. Der Einsatz von unterschiedlichem Dotierungsmaterial kann dazu beitragen, neue Schichtsysteme und damit bessere Schichteigenschaften in den Schichten herzustellen. Die Anwendungsgebiete erstrecken sich von medizinischen Anwendungen, für die eine Biokompatibilität und antimikrobielles Verhalten wichtig sind, bis hin zu Verschleißschutzschichten auf Werkzeugen, ebenso wie optische Schichten oder Beschichtungen für elektrische oder magnetische Anwendungen. Die Verbesserung dieser Eigenschaften der Schicht könnte in Zukunft helfen, Werkzeuge in ihrer Standzeit zu erhöhen und den Verschleiß von Materialien zu verringern. Dadurch können im Endeffekt Kosten gesenkt, die Produktivität erhöht und die Qualitätssicherung der Produktion gewahrt werden.

Aufgabenstellung

- Literaturrecherche zum Thema ta-C – Schichtabscheidung und unterschiedlicher Dotierungselemente bzw. der Abscheidung von ta-C.
- Einarbeitung in die Bedienung der ta-C – Beschichtungsanlage des Laserlabors und das Computerprogramm zur automatischen Anlagensteuerung
- Abscheidung und Untersuchung von spannungsfreien ta-C – Schichten auf Substraten aus Silizium, hartverchromten Stahl und Wolframcarbid – Hartmetall und Untersuchung der Schichteigenschaften.
 - Sukzessive PLD – Abscheidung von ta-C – Schicht- / Zwischenschichtsystemen durch KrF - Excimerlaserablation von Graphit-targets und Laserpulsspannungsreduzierung (PLS) der Subschichten durch KrF – Excimerlaserbestrahlung bis zu einer ta-C – Gesamtschichtdicke von 2 – 3 μm . Als Zwischenschichtmaterial soll vorzugsweise Wolframcarbid (WC) verwendet werden.
 - Untersuchung folgender Schichteigenschaften: Partikulatdichte mittels optischer Mikroskopie, Oberflächenrauigkeit mittels DEK-TAK – Oberflächenprofilometer und Haftfestigkeit mittels Ritztest. Bestimmung der Schichtspannung der abgeschiedenen ta-C – Schichten auf Si – Cantilever – Substraten. Bestimmung der Härtewerte der auf WC und Stahl abgeschiedenen ta-C – Schichten (mind. 2 μm Schichtdicke).
- Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen auf die mikrostrukturellen, mechanischen und chemischen Eigenschaften von ta-C – Schichten, insbesondere deren tribologisches und elastisches Verhalten, deren Verschleißfestigkeit und Beständigkeit gegen Carbidbildung mit Eisen. Als Dotierungselemente sind zunächst Bor und Silber geplant, wobei die Fremdkonzentration im Bereich von kleiner 1% bis zu 10% variiert und auch der sp^3 - Bindungsanteil im ta-C mittels EELS bestimmt werden soll.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Das Material Kohlenstoff

Kohlenstoff ist ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, er ist nichtmetallisch und weist mehrere allotrope Modifikationen auf. Allotrop bedeutet, dass ein chemisches Element im gleichen Aggregatzustand in zwei oder mehreren Strukturformen auftritt. Beim Kohlenstoff sind das zum Beispiel Graphit, Diamant oder amorpher Kohlenstoff. Zu Stande kommen diese Modifikationen durch die besondere Elektronenkonfiguration der halbgefüllten L-Schale (Schalenmodell), die die Bildung komplexer Moleküle ermöglicht. So lassen sich zum Beispiel Diamant und Graphit auf bestimmte Hybridisierungen ihrer s- und p-Orbitale zurückführen.

Beim Diamant hybridisiert das 2s mit den drei 2p-Orbitalen vollständig zum sp^3 -Orbital, welches mit anderen derart hybridisierten Kohlenstoffatomen eine kovalente Bindung eingeht. Jedes Kohlenstoffatom im Diamant besitzt vier dieser symmetrisch ausgerichteten Bindungen zum nächsten (Kohlenstoff-)Atom, woraus ein rein kubisches Kristallgitter resultiert (Abbildung 1, Abbildung 2). Aufgrund dieser Bindung der Kohlenstoffatome untereinander entsteht die extreme Härte des Diamanten von 10.060 Vickershärte [1]. Diamant ist nahezu chemisch inert und reagiert erst bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff, Wasserstoff oder Fluor. Diese Eigenschaften prädestinieren den Diamanten als Verschleißschutz oder nahezu verschleißfreies Werkzeug. Jedoch wird aufgrund der hohen Kosten kein Vollmaterial als Werkzeug verwendet.

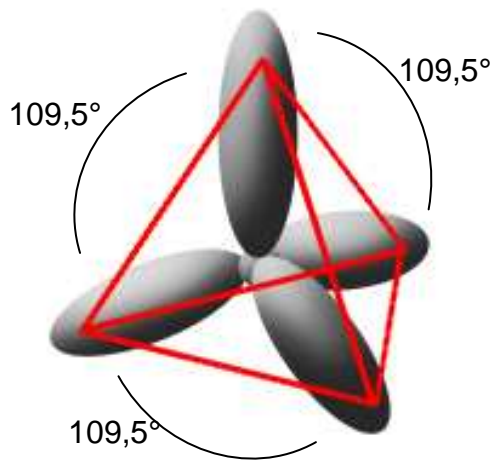


Abbildung 1: schematische Darstellung der sp^3 -Orbitale im Diamantatom.

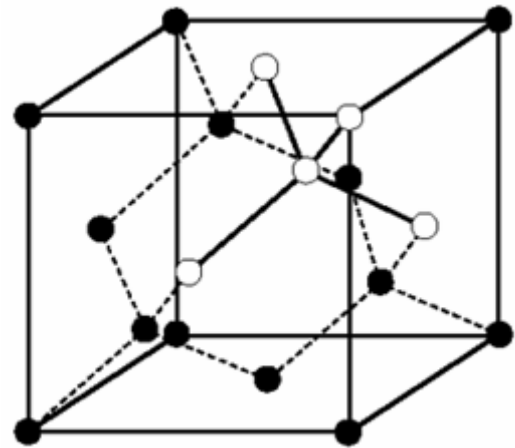


Abbildung 2: Diamantgitterstruktur.[13]

Im Vergleich zum Diamanten bildet der Graphit sp^2 -Orbitale aus dem 2s und nur 2 der 3 p-Orbitale. Diese sp^2 -Orbitale bilden mit anderen sp^2 -Orbitalen des nächsten (Kohlenstoff-)Atoms ebenfalls kovalente Bindungen. Aus der Ausrichtung dieser sp^2 -Orbitale zu einander resultiert die hexagonale Kristallstruktur in den Gitterebenen (Abbildung 3, Abbildung 4). Zwischen den Gitterebenen bilden die übrigen p-Orbitale untereinander Van-Der-Waals-Kräfte aus, welche eine wesentlich geringere Bindungsenergie aufweisen, als die kovalenten Bindungen. Aufgrund dieser Tatsachen zeigt Graphit ein anisotropes Verhalten: entlang der von den sp^2 -Orbitalen gebildeten Ebenen ist er gut spaltbar und besitzt gute elektrische sowie thermische Leitfähigkeit, senkrecht zu diesen Ebenen zeigt er hohe Festigkeit und thermische sowie elektrische Isolation. Daraus resultieren Verwendung von Graphit vor allem als Elektroden oder als Schmelztiegelmaterial ebenso wie als selbst schmierende Lager oder Dichtungen [2].

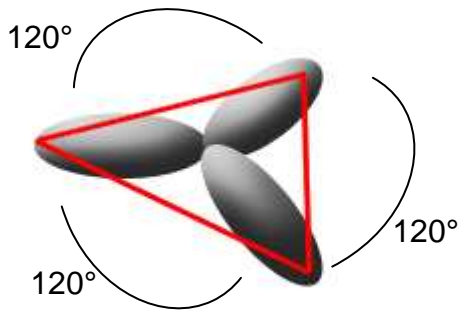


Abbildung 3: schematische Darstellung der sp^2 -Orbitale im Graphit.

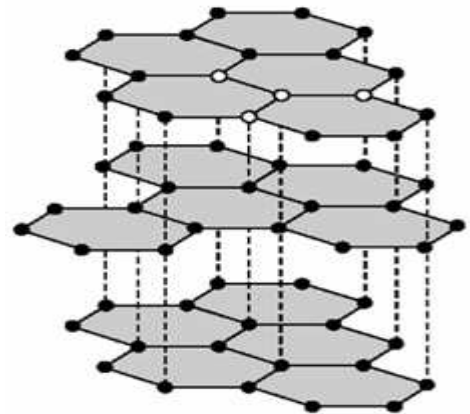


Abbildung 4: Graphitgitterstruktur.[13]

Amorpher Kohlenstoff hingegen zeigt keinerlei Fernordnung in der Kristallstruktur, weist aber einen fließenden Übergang von diamantartigen zu graphitartigen Eigenschaften auf. Dem liegt ein nahezu beliebiges $sp^2:sp^3$ - Hybridisierungsverhältnis zugrunde. Bei einem sp^3 -Gehalt von über 80 % kann von tetraedrisch gebundenem amorphem Kohlenstoff (ta-C) gesprochen werden [3]. Diese Kohlenstoffart zählt unter den wasserstofffreien amorphen Kohlenstoff [4] und weist aufgrund seiner diamantähnlichen Bindungseigenschaften optische Teiltransparenz, thermische Stabilität bis

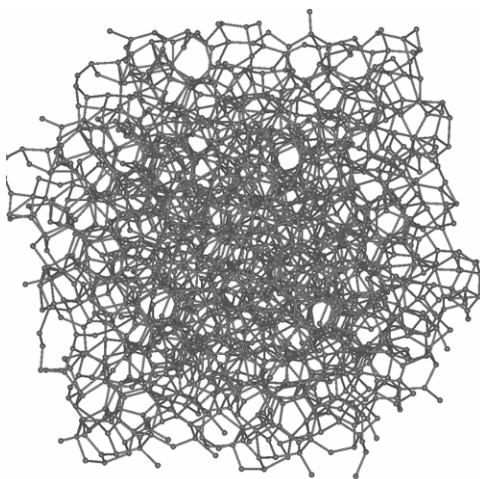


Abbildung 5: Gitterstruktur in amorphem Kohlenstoff.

chemische Beständigkeit [7].

etwa 600 °C und sehr hohe Härte, in Bereich von 4000 bis 6000 HV auf [5]. Umso höher der sp^3 - Bindungsanteil, desto größer die Härte. Tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff besitzt neben der sehr hohen Härte einen äußerst niedrigen Reibkoeffizienten von 0,12 bis 0,15 [6] und

Allerdings lässt sich ta-C nur als Schicht erzeugen und nicht als kompaktes Material. Daraus resultiert aber, dass ta-C - Schichten als z. Bsp. Verschleißschicht für Schneid- und Umformwerkzeuge sowie für verschiedene Gleitkomponenten Verwendung finden [5].

Tabelle 1: Eigenschaften von Diamant, Graphit und ta-C. Quellen: [1], [8], [9], [10], [11], [12], [14], [15], [6], [16], [17]

Eigenschaft	Diamant	Graphit	ta - C
Kristallsystem	Kubisch	Hexagonal	Amorph
Farbe	Farblos	Grau bis schwarz	teiltransparent
Härte	10.060 (Vickers), 10 (Mohs)	1 bis 2 (Mohshärte)	40 bis 90 GPa, 4000 bis 6000 HV
Dichte / g/cm ³	3,52	2,1 bis 2,3	3,3
Brechzahl	2,417 bis 2,419	1,93 bis 2,07 (rot)	2,52 (bei 678,3 nm, sp ³ - Bindungsanteil von 80%)
Optische Energiebandlücke / eV	5,47 (T = 300K); 5,48 (T = 0K)	Keine natürliche	1,8 – 2,2
Spezifischer elektrischer Widerstand / $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	$5 \cdot 10^{14}$	8,0	$10^2 - 10^{16}$
Wärmeleitfähigkeit / W/cmK	2300	119...165	$9.2 \cdot 10^{-2}$
Reibkoeffizient	< 0,2	0,14	0,12 – 0,15 (Laborluft)
Chemisches Verhalten	<ul style="list-style-type: none"> - Nahezu inert - Reaktion mit O₂, H₂, F₂ bei hohen Temperaturen - Leicht löslich in Metallschmelzen kohlenstofflöslicher Metalle 	- unlöslich in Säuren	- gute chemische Resistenz

1.2 Abscheideverfahren

Die Abscheidung von dünnen Schichten im Vakuum aus der Gasphase kann in zwei Verfahren gegliedert werden: das PVD- und CVD-Verfahren. Beim PVD-Verfahren handelt es sich um die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (Physical Vapour Deposition), bei der die schichtbildenden Teilchen zumeist durch Verdampfen oder Zerstäuben aus der festen Phase gebildet werden. Das CVD-Verfahren beschreibt das chemische Abscheiden aus der Gasphase (Chemical Vapour Deposition), wobei die schichtbildenden Teilchen durch chemische Reaktionen erzeugt werden. Für die Abscheidung von ta-C - Schichten werden neben weiteren Verfahren momentan die industrierelevanten Verfahren wie das (Lichtbogen- bzw.) Arc- bzw. Laser-Arc- und das PLD-Verfahren genauer untersucht und teilweise auch schon in der Industrie angewandt. Diese Verfahren zählen zu den PVD-Verfahren [22].

Beim Lichtbogenverdampfen wird ein Lichtbogen zwischen Target und einer Katode gezündet; das Target liegt dabei auf positivem elektrischem Niveau. Dabei wird das Targetmaterial verdampft und teilweise ionisiert. Das abgedampfte Material breitet sich radial vom Target zum Substrat hin aus, kondensiert dort und bildet die aufwachsende Schicht. Zusätzlich wird das Substrat auf ein negatives elektrisches Niveau gelegt. Durch die positive Ladung des ionisierten Materials werden diese Teilchen zusätzlich beschleunigt und besitzen eine höhere kinetische Energie, welche auf dem Substrat einen zusätzlichen Sputter – Effekt hervorruft. Dieser kann dazu ausgenutzt werden, um die Schichteigenschaften hinsichtlich ihrer Dichte, Haftfestigkeit und Zusammensetzung zu beeinflussen.

M.C. Kang et.al. untersuchten die Struktur sowie mechanische und tribologische Eigenschaften von ta-C (tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff) und ta-C:Ar (mit Argon dotiertes ta-C), welche mittels Doppel-Bogen FCVA (filtered cathodic vacuum arc) im gepulsten Modus hergestellt wurden. Für die Untersuchungen wurden Wolframcarbid-Cobalt – Substrate verwendet, die zuvor in einem Ultraschallbad mit Aceton und Alkohol für 20 min gereinigt wurden. Als Target wurde eine Graphit – Kathode mit einem Durchmesser von 10 mm benutzt. Für die ta-C:Ar – Beschichtung wurden jeweils mit einer Durchflussrate von 1, 2 und 3 sccm Argon in die Kammer, in

der ein Druck von $4,3 \cdot 10^{-2}$ Pa herrschte, eingelassen. Abgeschieden wurde dann bei 25 V und -80 A bei Raumtemperatur. Eine zusätzliche Substrate-bias von -5 bis -400 V wurde an das Substrat angelegt. Die Auswertung des Einflusses der Substrate-Bias ergab, dass wenn diese von 0 bis -50 V erhöht wird, die intrinsischen Spannungen in der Schicht von 7,8 GPa bis zu 9,7 GPa zunehmen. Erhöht man die Substrate-Bias auf -100 V so verringert sich die Schichtspannung bis auf 6 GPa. Es wurden zudem Härtewerte bei Schichtdicken von 50 nm von 80 GPa bei reinen ta-C – Schichten und 70 GPa bei ta-C:Ar – Schichten erreicht. Als Grund für die geringere Härte bei den ta-C:Ar – Schichten geben sie die Vermutung an, dass durch das Ar der sp^3 - Bindungsgehalt sinkt bzw. eine Transformation von sp^3 - zu sp^2 - Bindungen vollzogen wird.

Eine weitere Methode des ARC – Verfahren ist das Laser – ARC – Verfahren. Hierbei wird der Ablationsprozess durch einen Laserstrahl, der sich über das Target bewegt, unterstützt.

Am Fraunhofer IWS in Dresden wurden mit diesem Verfahren bisher folgenden Ergebnisse erzielt: ta-C – Schichten mit sp^3 - Anteil von bis zu 80% mit Härtewerten bis zu 4000 HV, Reibwerte unter 0,1 bei Schichtdicken bis zu 50 μm [23]. 2004 wurde vom Fraunhofer IWS Dresden eine industrielle Anlage zur Beschichtung im Dortmunder OberflächenCentrum DOC realisiert [24].

Ein weiteres industriell relevantes Verfahren zur Herstellung von ta-C – Schichten ist die Pulsed Laser Deposition, zu Deutsch: Laserpulsablation bzw. Laserstrahlverdampfen, kurz PLD. Dabei wird mit Hilfe der Laserstrahlung das Target in die Dampfphase versetzt. Durch die Laserstrahlung wird das Targetmaterial nicht nur abgetragen sondern auch ionisiert und ebenfalls in Richtung des Substrates beschleunigt, um dort zu kondensieren und die Schicht zu bilden. Hierbei lassen sich die Schichteigenschaften (Härte, Haftfestigkeit, Dichte etc.) über die Intensität und gegebenen Falls durch ein Hintergrundgas (chem. Reaktionen) beeinflussen.

A.-S. Loir et.al. [26] haben taC – Schichten für die Anwendung im Medizinischen Bereich mit Hilfe von Femtosekundenlaserpulsen abgeschieden und untersucht. Sie verwendeten einen Modengekoppelten Titan-Saphire Laser mit 800 nm Wellenlänge und einer Pulsdauer von 150 fs. Die verwendeten Fluenzen lagen im Bereich von 1 bis $6 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Vorbehandelt wurden die

Substrate durch einen Ionenbeschuss mit Argon – Ionen. Die Haftfestigkeit der Schichten auf den Edelstahl – Substraten wurde im Wesentlichen durch die Entfernung von Verunreinigungen und Oxidschichten an der Oberfläche verbessert. Nach den Beschichtungen unter jeweils unterschiedlichen Bedingungen wurden die Haftfestigkeiten der Schichten mittels Zugversuch untersucht. Die Filme zeichneten sich durch eine niedrige Verschleißrate im Bereich $10^{-8} \frac{\text{mm}^3}{\text{N}\cdot\text{m}}$ und moderater Härte, im Bereich 20 bis 30 GPa, aus. Diese Eigenschaften würden die Schichten für die Anwendung in Hüftgelenken, also jeweils auf den Kontaktflächen des Gelenks, prädestinieren.

Tsuyoshi Yoshitake et.al. [27] befassten sich mit dem Einfluss der Substrattemperatur und der Laserwellenlänge auf die Formierung von Kohlenstoffschichten, die mit PLD erzeugt wurden. Sie variierten die Substrattemperatur zwischen Raumtemperatur (20 °C) und 500 °C und verwendeten drei unterschiedliche Laserwellenlängen ($\lambda = 1064, 530 \text{ und } 193 \text{ nm}$). Sie fanden heraus, dass die Schichten, die mit 1064 nm abgeschieden worden, den höchsten Absorptionskoeffizienten besitzen und dass dieser mit steigender Substrattemperatur ebenfalls zunimmt. Für die Schichten, die mit 530 nm abgeschieden worden, gilt ebenfalls, dass mit steigender Substrattemperatur der Absorptionskoeffizient zunimmt. Lediglich für die Schichten, die mit 193 nm abgeschieden worden ließ sich keine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Substrattemperatur feststellen. Sie stellten ebenfalls fest, dass Schichten, die mit höherer Wellenlänge und bei Raumtemperatur hergestellt wurden, eine kleine optische Bandlücke besitzen und mit zunehmender Temperatur keine optische Bandlücke. Dies schreiben sie der Bildung von amorphem Kohlenstoff mit mehr graphitschen und metallischen Eigenschaften zu. Weiterhin bedeutet dies, dass je höher die Substrattemperatur ist, desto graphitischer werden die Schichten. Im Gegensatz zu den Schichten, die mit höherer Wellenlänge abgeschieden wurden, zeigen die Schichten, die mit 193 nm erzeugt wurden, keine Abhängigkeit der Graphitbildung von der Substrattemperatur. Alle hergestellten Schichten bei dieser Wellenlänge besaßen eine optische Bandlücke von 0,6 eV bis 0,8 eV.

Weißmantel S. et.al. [25] untersuchten den Einfluss von unterschiedlichen Temper – Methoden um die Schichteigenspannung zu reduzieren. Hergestellt

wurden die Schichten mittels eines KrF – Excimerlasers mit 248 nm Wellenlänge und bis zu $45 \frac{J}{cm^2}$ Laserpulsfluenz. Verwendet wurden Fluenzen über $6 \frac{J}{cm^2}$ bei 30 ns Pulsdauer und maximal 50 Hz Wiederholrate. Untersucht wurde, wie die Schichteigenspannung von meist 8 bis 10 GPa mit thermischem oder Laserpuls – Tempern reduziert werden kann. Es ist bekannt, dass die Schichteigenspannung dadurch reduziert werden kann, dass die Schicht für 5 Minuten auf 600 °C erhitzt wird. Dabei bleibt der sp^3 - Gehalt und somit die diamant-ähnlichen Eigenschaften erhalten. Um dickere Schichten herzustellen, die ebenfalls eine stark reduzierte Schichteigenspannung aufweisen, ist es notwendig, dass sukzessive abgeschieden und thermisch getempert wird. Getempert wurde nach dem Aufbringen von 200nm ta-C Subschichten. Mit dieser Methode stellten sie Schichten von mehreren Mikrometern Dicke auf Silizium und Wolframcarbid – Hartmetall her. Dieses Verfahren nimmt sehr viel Zeit in Anspruch, da sich die Schichten nach dem Tempern erst wieder abkühlen müssen. Minimal wurde dabei 30 Minuten pro Abkühlzeit gebraucht, wenn Argon als Hintergrundgas bei Atmosphärendruck verwendet wurde. Als zweite Methode wurde ein von ihnen entwickeltes Verfahren angewandt, mit welchem die Schichteigenspannung durch Laserpulse reduziert werden kann. Dies geschieht abwechselnd mit dem Ablationsprozess. Dabei kann entweder ein und der selbe Laser oder ein zweiter Laser verwendet werden. Dieser Laserstrahl wird wie in einem späteren Kapitel genauer beschrieben, auf das Substrat gelenkt, um dort die Schichteigenspannung zu reduzieren. Die Forschungsgruppe hier verwendete ein und den selben Laser zur Reduzierung der Schichteigenspannung. Untersucht wurde nun welchen Einfluss unterschiedlich hohe Fluenzen auf die Schichteigenspannung haben. Ergebnis war, dass sich die Schichteigenspannung mit steigender Fluenz verringert, angefangen bei 3 GPa bei verwendeten $110 \frac{mJ}{cm^2}$ über 1 GPa bei $165 \frac{mJ}{cm^2}$ bis hin zu annähernd 0 GPa bei Verwendung von $180 \frac{mJ}{cm^2}$. Neben den reduzierten Schichteigenspannungen wiesen die Schichten Härten von 55 – 65 GPa (nach Vickers) und einen E-Modul von 800 – 900 GPa auf.

1.3 Wechselwirkungsprozesse

Um Schichten mit den gewünschten Eigenschaften definiert herstellen zu können, muss zunächst der Prozess der Wechselwirkung zwischen der Laserstrahlung und Targetmaterial genau bekannt sein. Nur so lassen sich die Vorteile, wie gezielt bestimmte Stoffverhältnisse bzw. die Möglichkeit der Herstellung einzelner Monolagen, der Laserpulsabscheidung effektiv nutzen. Für die Herstellung von wasserstofffreien ta-C – Schichten wird zwar nur ein Stoff – Graphit – verwendet, aber später sollen diese Schichten noch mit unterschiedlichen Stoffen dotiert werden. Dazu ist es notwendig gezielt und vor allem kontrolliert eine bestimmte Anzahl Teilchen mit einem Puls ablatieren zu können. Um dies nutzen zu können muss wie bereits gesagt, der Prozess der Wechselwirkung genau bekannt sein.

Wie in Kapitel 2.1. beschrieben wird, trifft ein fokussierter Laserpuls eines KrF – Excimerlasers auf ein Target, für die hier herzustellenden ta-C – Schichten speziell auf ein Graphittarget. Aufgrund der kurzen Wellenlänge von 248 nm ist die Eindringtiefe der Laserstrahlung in das Material so gering, so dass sie nur von einem kleinen Gebiet der Targetoberfläche absorbiert wird. Kurze Pulsdauern von etwa 30 ns beschränken den Energieanteil, der durch Wärmeleitung in das umliegende Material abtransportiert wird, auf einen sehr geringen Teil. Durch die Fokussierung der Laserstrahlung auf eine sehr kleine Fläche werden sehr hohe Laserpulsfluenzen von bis zu $35 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ auf der

Targetoberfläche erreicht. Dieser hohe Energieeintrag in ein relativ kleines Volumen erwärmt das Targetmaterial sehr stark und weit über die Schmelz- und Verdampfungstemperatur von Graphit von rund 4800 °C hinaus. Die Energie des Laserpulses, der auf die Oberfläche des Targets trifft, wird einerseits von den Elektronen der Elektronenschalen und ebenso von den quasi-freien

Elektronen absorbiert. Dadurch werden die Elektronen angeregt und die Atome des Materials ionisiert, damit steigt die mittlere kinetische Energie, auch Elektronentemperatur genannt, der Elektronen bzw. des Elektronengases. Dem schließt sich ein Energieübertrag von den angeregten Elektronen auf das Festkörpergitter und anschließend das Aufbrechen der Bindungen an. Es ent-

steht ein hoch dichtes Plasma mit hohen kinetischen Energien der Targetteilchen. Durch den hohen Druck in diesem Plasma expandiert es explosionsartig und die Teilchen bewegen sich vorzugsweise senkrecht von der Targetoberfläche weg. Diese Teilchen treffen dann auf ein dem Target gegenüber angeordnetes Substrat auf, kondensieren dort und bilden die aufwachsende Schicht. [13] [37]

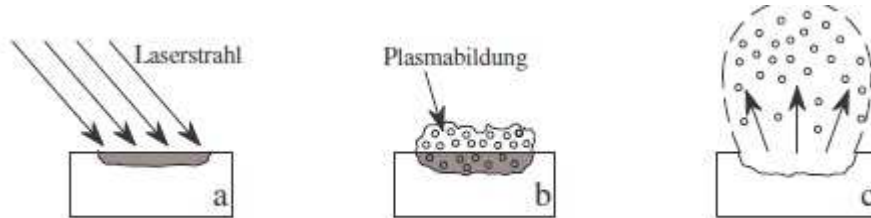


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Ablationsprozesses: a - Absorption des Laserstrahls, b - Bildung des hoch dichten Plasmas, c - Expansion und Herausschleudern der Teilchen [13].

1.4 Theoretische Betrachtung der Spannungsreduzierung in der ta-C – Schicht

Zielsetzung für die taC – Schichten sind diese hart und gleichzeitig haftfest zu gestalten. Hohe Eigenspannungen in den Schichten werden aber unter anderem durch eine hohe Härte der Schichten bedingt und resultieren schon bei geringen Schichtdicken in Delamination der ta-C – Schicht. In verschiedenen Theorien zur Subplantation werden die Zusammenhänge zwischen Härte und Eigenspannung diskutiert [38]. Ursachen für eine verminderte Haftfestigkeit können unter anderem eine verunreinigte Oberfläche des Substrates oder die Eigenspannung der Schicht sein. Eine Möglichkeit die Eigenspannungen in der Schichte zu vermindern und teilweise auch zu beseitigen und damit die Haftfestigkeit zu erhöhen ist das Tempern. Es gibt verschiedene Methoden, wie dies bewerkstelligt werden kann: zum einen kann das Substrat mit einem Heizer, der vorzugsweise hinter dem Substrat angebracht ist, über einen Zeitraum von einigen Stunden komplett auf 350 bis 400 °C aufgeheizt werden [39].

Eine weitere Möglichkeit bietet die von Weißmantel und Reiß patentierte Laserpulsspannungsrelaxation, bei der ein Laserstrahl direkt über das beschichtete Substrat gelenkt wird und es so lokal – also nicht insgesamt - erhitzt wird [25].

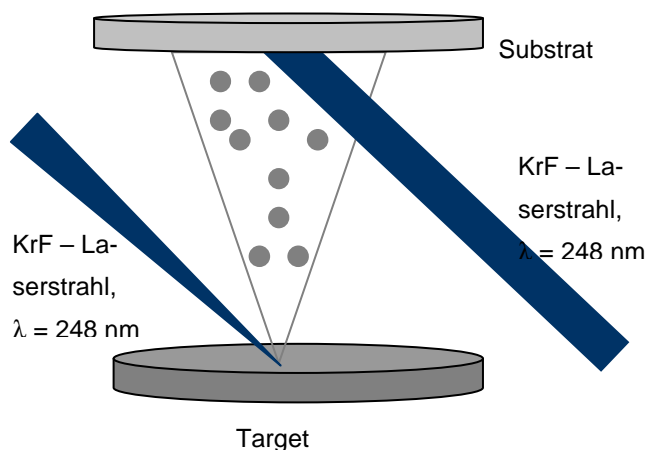


Abbildung 7: Skizze des Ablations- und Entspannungsprinzips.

Dabei beträgt die Eindringtiefe δ der Strahlung eines Laserpulses in die ta-C – Schicht 23 nm, berechnet nach der Formel (1.4.2). Verwendet wurde dabei

für den Absorptionsindex der ta-C – Schichten ein in der Literatur angegebener Wert von 0,35 [13]. Die verwendete Wellenlänge der Laserstrahlung betrug 248 nm. Der Brechungsindex von 2,45 der ta-C – Schichten wurde aus den Aufzeichnungen des Laserinstitutes entnommen.

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \kappa}{\lambda} \quad (1.4.1) [40]$$

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (1.4.2)$$

Tabelle 2: Formelzeichen der Gleichungen

α	-	Absorptionskoeffizient
n	-	Brechungsindex der Schicht
κ	-	Absorptionsindex
λ	-	Wellenlänge der Laserstrahlung

Die für den Entspannungsprozess notwendige Wärme, die bei einem Puls bei dieser Form der Spannungsreduzierung erzeugt wird, kann nur in eine Tiefe von etwa 50 nm in der ta-C – Schicht vor dringen (Abbildung 8)[25]. Daraus folgt, dass für die Herstellung von dickeren ta-C – Schichten als 50 nm, in Subschichten abgeschieden werden muss. Das bedeutet, dass zunächst eine ta-C – Schicht von 50 bis 100 nm Dicke abgeschieden wird. Als nächster Schritt folgt die Laserpulsspannungsrelaxation, die die Spannungen in der Subschicht reduziert. Diese beiden Schritte werden solange alternierend fortgesetzt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Bis zu einer Schichtdicke von 400 nm wird, abhängig von den Wärmeleiteigenschaften der Schicht, ein Teil der Wärme über das Substrat abgeleitet. Für die Beschichtung von Substraten mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit als ta-C, muss die Fluenz der Laserstrahlung für die Spannungsreduzierung der ersten Subschichten höher sein, als für die folgenden. Denn durch die besseren Wärmeleiteigenschaften des Substrates wird ein Großteil der Wärme über das Substrat abgeführt und kann somit nicht zur Spannungsreduzierung der ta-C – Schicht genutzt werden. Für Substrate mit entsprechend weniger oder gleicher Wärmeleitfähigkeit gilt dann, dass mit geringeren Fluenzen gearbeitet werden kann.

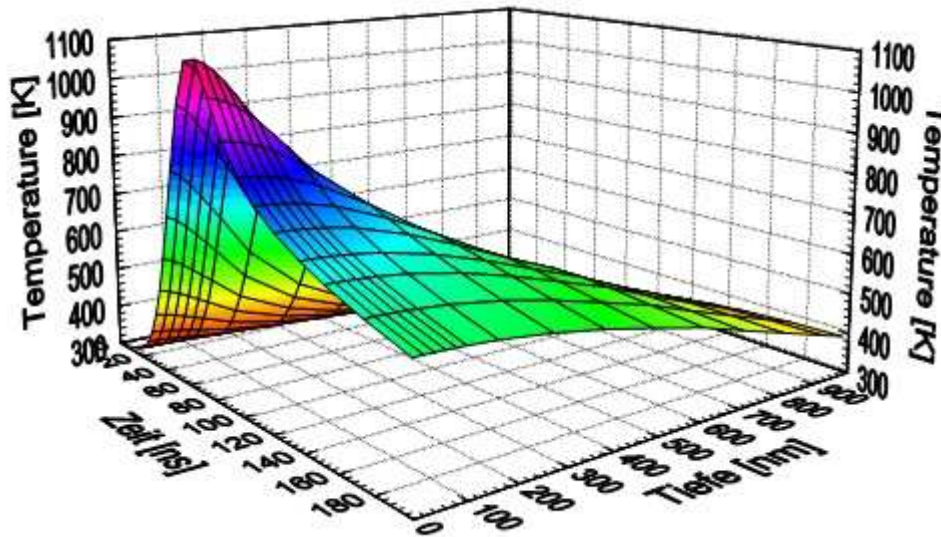


Abbildung 8: Diagramm des Temperaturfeldes in ta-C, hervorgerufen durch einen Laserpuls beim Entspannungsprozess.[13]

1.5 Dotierung von diamantartigen Kohlenstoffschichten mit Silber und Bor

Als Dotierung definiert man das gezielte Einbringen von Fremdatomen in einen Festkörper. Dabei liegen die Konzentrationen der Fremdatome im Festkörper üblicherweise bei 0,001 ppm bis hin zu 100 ppm. Ziel ist es die Eigenschaften, meist die Leitfähigkeit oder die Kristallstruktur, des Ausgangsmaterials zu verändern. Zu den Dotierungsverfahren gehören unter anderem die Diffusion, Sublimation oder Ionenimplantation.

I. Gerhards et.al. [28] untersuchte eine eventuelle Clusterbildung von Kupfer- und Silberteilchen in amorphen Kohlenstoffschichten. Mittels Massenselektiver Ionenstrahlabscheidung, kurz MSIBD, wurden Metallionen während des Aufwachsens der Kohlenstoff – Schichten in die Schichten eingebracht. Verwendet wurden dabei Konzentrationen der Metallionen in den Schichten von 0 bis 50 %. Dabei wurden die Kupfer- und Silber-Ionen aus erhitzten AgCl- bzw. CuCl – Pulvern erhalten. Nach der Massentrennung wurden nur die benötigten $^{63}\text{Cu}^+$ und $^{107}\text{Ag}^+$ Ionen in einem Ionenstrahl mit Energien von 30 keV in die Ultrahochvakuum – Kammer eingeleitet und auf Energien von

40 eV (63Cu^+) bzw. 60 eV (107Ag^+) abgebremst. Aufgebracht wurden die Schichten auf p-Typ Siliziumsubstrate (Orientierung 100), welche zuvor mit Azeton gereinigt und mit Ar gesputtert wurden. Durch die Sputterung mit 1 keV wurde eine amorphe Silizium – Zwischenschicht von etwa 3 nm dicke erreicht, welche die Haftfestigkeit der folgenden Kohlenstoffschichten erhöhen sollte. Die Schichtdicken der dotierten a-C – Schichten betrugen annähernd 20 bis 40 nm. Die Analyse mit einem TEM ergab, dass sich keine Silber-Cluster bildeten. Aber die Analyse ergab weiterhin, dass sich das Silber, wie oben erwähnt, an der Schichtoberfläche und am Übergang zwischen der a-C – Schicht und dem Grundmaterial (Silizium) ansammelt. Es gab aber keine Anzeichen dafür, dass sich Silber innerhalb der Schicht befindet. Kupferatome finden sich hingegen über die gesamte Schicht verteilt, wobei die Clustergröße 7 bis 9 nm, abhängig von der Kupfer – Konzentration in der Schicht, betrug. Sie ermittelten weiterhin die Rauheit an der Grenze zwischen Silizium und Schicht. Dabei fanden sie heraus, dass die Schicht, welche mit Kupfer dotiert wurden, nur eine Rauheit von 1 nm und die Schichten, welche mit Silber dotiert wurden eine Rauheit von annähernd 5 nm an der Grenzsicht besaßen. Sie schließen daher bei der Silber – dotierten Schicht auf eine Ioneninduzierte Reaktion an der Grenzsicht, welche möglicherweise katalytisch durch die Ansammlung der ablatierten Silberatome an der Grenzsicht unterstützt wurde. Untersuchungen hinsichtlich der Veränderung des sp^3 - Gehaltes abhängig von der Dotierungskonzentration ergaben für Kupfer – dotierte Schichten, dass diese über einer Konzentration von 5% zunehmend graphitisch werden und somit der Anteil an sp^2 - Bindungen steigt. Ein ähnlicher Trend wurde auch für die Silber – dotierten Schichten festgestellt.

Es ist weiterhin bekannt, dass DLC- (diamond like carbon) Schichten sehr gut geeignet für die Oberflächen von biomedizinischen Geräten sind. S.C.H. Kwok et.al. [29] untersuchten den Einfluss von Silber als Dotant in per FCVA (pulsed filtered cathodic vacuum arc) hergestellten DLC – Schichten. Silber wurde wegen seiner antibakteriellen Eigenschaften ausgewählt. Zur Herstellung wurde ein Ag – C – Target verwendet, woraus die Ag – dotierten DLC-Schichten resultierten. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Ag –

dotierten DLC – Schichten eine sehr gute Kompatibilität mit Blut und einen antimikrobiellen Charakter aufweisen.

H. S. Zhang et.al. [30] stellte mittels Plasma-Immersions-Ionenimplantation Abscheidung (kurz PIII – D) mit Silber dotierte wasserstofffreie und wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten her. Dabei sollte untersucht werden, welchen Einfluss Silber auf die Eigenschaften der a-C- bzw. a-C:H – Schichten hat. Zunächst wurde auf dem Siliziumsubstrat eine Chrom – Zwischenschicht als eine Pufferschicht abgeschieden. Anschließend wurden abwechselnd Kohlenstoff und Silber aus einer Kathode abgeschieden. Für die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten wurde ein Methanreaktives Hintergrundgas und eine Silberkathode verwendet. Das Substrat wurde dabei gepulst mit einer Vorspannung von 1 kV und einer Pulsdauer von 2 μ s belegt. Der Silberanteil in den Schichten betrug dabei $5,5 \pm 1$ % (a-C:H/Ag) bzw. $5,6 \pm 1$ % (a-C/Ag).

Die anschließenden Messungen ergaben, dass Silber keinen messbaren Einfluss auf das sp^2 - sp^3 - Bindungsverhältnis bei den wasserstoffhaltigen DLC – Schichten hat und nur einen sehr geringen Effekt auf die wasserstofffreien DLC – Schichten ausübt. Hier wird der sp^3 - Gehalt geringfügig verringert. Des weiteren wurde festgestellt, dass Silber die Oberflächenrauheit der DLC – Schichten verringert. Vermutet wird hier, dass energiereiche Kohlenstoffionen durch die katodische Bogenentladung besser in die Schicht diffundieren können.

H.-W. Choi et.al. [31] untersuchte die Einflüsse von Silber in DLC – Schichten hinsichtlich des Verhaltens der Silberteilchen in den Schichten, sowie ihrer Härte und intrinsischen Spannungen in Abhängigkeit der Silberkonzentration. Weiterhin wurde diskutiert welchen Einfluss Silber auf das sp^2 - sp^3 - Bindungsverhältnis in den hergestellten Schichten besitzt. Erzeugt wurden die Schichten mit einem Hybrid – Abscheidungssystem aus einer end-Hall-Typ Hydrocarbon – Ionenkanone und einer Silber DC Magnetron Sputter-Quelle. Abgeschieden wurde bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ Pa auf p-Typ Siliziumsubstraten (Orientierung 100). Gereinigt wurde das Siliziumsubstrat vorher mit einem Ar-Ionenstrahl. Zunächst wurde dann eine Pufferschicht aus reinem

DLC von etwa 52 nm aufgebracht, anschließend wurden die dotierten Schichten mit Schichtdicken bis zu 150 nm aufgebracht. Variiert wurde bei den folgenden Schichten die Silberkonzentration von 0 bis 9,7 %. Bei einer Silberkonzentration in den DLC – Schichten von 0 bis 0,1 % wurde festgestellt, dass sich die Silberteilehen komplett in der amorphen Kohlenstoffmatrix aufgelöst hatten, ohne eine zweite Phase zu bilden. Die intrinsischen Spannungen wurden dabei nur geringfügig verringert. Ab einer Konzentration von 0,1 % bis 1,7 % werden die Spannungen von 2,9 GPa bis hin zu 1,6 GPa verringert. Gleichzeitig verringert sich aber auch die Härte der Schichten von $22,6 \pm 0,5$ GPa bis hin zu 16,9 GPa bei einer Konzentration von 9,7 %. Bei Konzentrationen zwischen 1,7 % bis 6,8 % bilden die Silberteilehen amorphe und anfänglich kristalline Phasen mit Größen von 2 nm aus und isolieren sich von der restlichen amorphen Kohlenstoffmatrix. Wird die Konzentration weiter auf 9,7 % erhöht so bilden sich immer mehr kristalline Phasen mit einer Größe von 4 bis 6 nm aus. Dabei sinken die intrinsischen Spannungen bis auf 1,6 GPa ab. Mit zunehmender Silberkonzentration sinkt der sp^3 - Bindungsanteil und es werden mehr graphitische Schichten erzeugt. Die geringer werdende Härte ist ein Indiz dafür. Allerdings kann auf Grund der geringen Schichtdicken nicht sicher davon ausgegangen werden, dass das Substrat nicht zu große Einflüsse auf die Messwerte hat.

Den Einfluss von unterschiedlichen Mengen Silber in DLC – Schichten wurde auch von F.R. Marciano et.al. [32] untersucht. Sie stellten DLC - Schichten mittels gepulster DC – PECVD Entladung auf Metallen und Silizium (Orientierung 100) her. Dabei wurde auch hier eine Zwischenschicht aus amorphem Silizium herstellt, bevor mit der Kohlenstoff- und Silberbeschichtung begonnen wurde. Die anschließenden Schichten wurden in Subschichten abgeschieden. Zu erst eine DLC – Schicht, anschließend wurde 2 min Silber abgeschieden und abschließend eine 25 nm DLC Schicht zum fixieren der Silberteilehen. Diese Prozedur wurde je nach gewünschter Schichtdicke bzw. Menge an Silber in den Schichten, 4, 6, 8 und 10 Mal wiederholt. Untersucht werden sollte an diesen Schichten die Beständigkeit gegen atomaren Sauerstoff, welchen Einfluss Silber auf die inneren Spannungen, die Härte, die Haftfestigkeit und den Reibkoeffizienten der Schichten hat. Wie auch schon vorher beschrieben wurde, verringerte Silber die inneren Spannungen mit

zunehmender Anzahl an Silber- bzw. Subschichten. Dabei betrug, abhängig vom Silberanteil in den Schichten die Härte 11 GPa bis hin zu 16 GPa. Zum Vergleich wurden reine DLC – Schichten abgeschieden und an ihnen ebenfalls die Eigenschaften bestimmt. Die reinen DLC – Schichten besaßen im Gegensatz zu den Silber – dotierten Schichten höhere Härtewerte von 19 bis 20 GPa. Weiterhin erhöhte sich der Reibkoeffizient der Silberschichten im Vergleich zu den reinen DLC – Schichten von 0,12 bis 0,16 bei den reinen DLC – Schichten auf 0,17 bis 0,24 bei den silberhaltigen Schichten. Als Reibpartner verwendet wurde hierbei eine Titan – Kugel. Durchgeführt wurde der tribologische Test an 0,5 μm dicken Schichten, welche auf Silizium aufgebracht wurden.

B. Kleinsorge et.al. [33] berichtet davon, dass mit Bor dotierte ta-C – Schichten eine verringerte Schichteigenspannung unter Beibehaltung des hohen sp^3 - Gehalten aufweisen. Die Herstellung der Schichten erfolgte mit einem gefiltertem kathodischem Vakuum-Arc System, bei dem gepresste Graphit- und Borkathoden verwendet wurden. Sie untersuchten die elektrischen Eigenschaften der mit Bor dotierten ta-C – Schichten und fanden heraus, dass sich die Raumtemperatur Leitfähigkeit um 5 Größenordnungen erhöht, wenn die Konzentration an Bor zwischen 0% und 8% liegt. Die Leitfähigkeit Aktivierungsenergie nimmt für den gleichen prozentualen Anteil ab, wohingegen die E_{04} Lücke konstant bleibt. Jui-Chen Pu et.al. [34] fanden bei der Untersuchung von Bor – dotierten DLC - Schichten heraus, dass diese mit steigendem Boranteil mehr sp^2 - Bindungen bildeten.

A. Sikora et.al. [35] setzten zur Herstellung von borhaltigen DLC – Schichten mittel PLD zwei verschiedene Laser ein. Zum Einsatz kam ein Femtosekundenlaser mit 150 fs Pulsdauer, 800 nm Wellenlänge, maximaler Pulsenergie von 1,2 J und maximaler Pulswiederholfrequenz von 1 kHz und ein Excimerlaser mit der Wellenlänge von 248 nm, einer Pulsdauer von 20 ns, einer Pulsenergie von 400 mJ und einer Pulswiederholfrequenz von 10 Hz. Zur Abscheidung der DLC – Schichten wurde beim Femtosekundenlaser eine Fluenz von 5 J/cm^2 und beim Excimerlaser eine Fluenz von 40 J/cm^2 verwendet. Für die Abscheidung von Bor wurde die Fluenz dann auf 6 J/cm^2 durch einen Strahlteiler verringert. Die Konzentrationen von Bor in den DLC –

Schichten betrug 4, 8 oder 16 %. Gearbeitet wurde auch hier mit Abwechselnder Ablation von Graphit- und Bortargets in einer Ultrahochvakuumkammer. Erzeugt wurden die borhaltigen DLC – Schichten auf Saphir oder n-Typ Siliziumwafern.

Untersucht wurde an diesen Schichten das Verhalten der Borteilchen hinsichtlich ihrer tatsächlichen Konzentration in den Schichten und welche Struktur das abgeschiedene Bor in den Schichten bildet. Es stellte sich heraus, dass anstatt der 4 % nur 1,5 % und anstatt der 16 % nur 11,4 % Bor in den Schichten enthalten war. Die Ursache dieses Unterschieds kann die Bildung von Clustern und Nanopartikeln in der Schicht sein. Um dies genauer zu bestimmen wurde die Struktur der einzelnen Schichten hinsichtlich ihres Herstellungsprozesses untersucht. Dabei ergab die Untersuchung für die Schichten, welche mit dem Femtosekundenlaser hergestellt wurden, dass hier die Borteilchen Nanopartikel als Dotant in die DLC – Schichten eingebaut werden. Der Excimerlaser hingegen induziert eine atomare Verdünnung der Bor – Dotanten in der Schicht. Beide Herstellungsverfahren produzierten in den Schichten kristalline und amorphe Bor – Strukturen.

Untersuchungen hinsichtlich der Zusammenhänge von kristalliner Struktur und der intrinsischen Spannungen in freistehenden Bor – dotierten DLC – Schichten wurden u.a. auch von Hongdong Li et.al. [36] durchgeführt. Hergestellt wurden die Schichten mit einem -150 V Vorspannungs unterstützten HF – CVD – Verfahren auf Molybdänsubstraten. Diese Substrate wurden mit einem Tantal – Glühfaden auf 700 bis 800 °C erhitzt. Abgeschieden wurde bei einem Druck von etwa 53 mbar und Flussraten für CH_4/H_2 von 2,6/200 sccm. Diese Parameter wurden für alle Proben konstant gehalten, außer der Durchflussrate von H_2 durch die flüssige Bor – Quelle $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Diese wurde je nach gewünschter Borkonzentration in den Schichten auf 0, 2, 5, 10 oder 20 sccm variiert. Nach der Abscheidung wurden die beschichteten Substrate auf Raumtemperatur abgekühlt und von den Substraten gelöst. Die Schichtdicken der Bordotierten DLC – Schichten betrug dabei etwa 80 μm .

Die Strukturanalyse der Schichten ergab, dass sich bei reinen DLC – Schichten pyramidenförmige Körner bilden, mit hauptsächlich { 1 1 1 } Ausrichtung.

Dabei beträgt die durchschnittliche Größe der Körner 50 μm . Im Gegensatz dazu zeigen die Bordotierten Schichten eine durchschnittliche Korngröße von 8 μm , je nach Borkonzentration in den DLC – Schichten. Hinzu kommt, dass diese Körner eine lamellenartige Zwillingscharakteristik aufweisen, welche aus der Renukreation, sprich der Neubildung von Keimen, durch die Bordotierung resultieren.

Für die Untersuchungen hinsichtlich der intrinsischen Spannungen stellt sie fest, dass diese von den charakteristischen kristallinen Eigenschaften (Körnung, Zwillinge, Struktur) der dotierten Schichten abhängt. So bewirkt eine kleinere Körnung eine geringere kompressive innere Spannung und das Vorhandensein von Zwillingen verringert die mit zunehmender Schichtdicke anwachsende innere Spannung. Es konnte aber keine lineare Abhängigkeit zwischen Boranteil in den DLC – Schichten und der Spannungsreduzierung festgestellt werden. Viel mehr scheinen die spezifischen Abscheideparameter, den Schichteigenschaften und der Borverteilung in der Schicht abzuhängen.

2. Technische Grundlagen

2.1 Die Laseranlage, Ablationstechnik und verwendete Substrate

Die in der Diplomarbeit verwendeten Laser sind KrF – Excimerlaser LPX Pro 305 der Firma Lambda Physik COHERENT. Wobei der Laser, der zur Laserpulsablation genutzt wird, einen instabilen und der Laser für die Laserpulsspannungsrelaxation einen stabilen Resonator besitzt. Die in der Tabelle enthaltenen Werte sind die technischen Angaben der beiden Laser laut Hersteller [21]

Tabelle 3: Parameter des KrF - Excimerlasers LPX Pro

Wellenlänge λ	[nm]	248
Max. Pulsenergie E_{pmax}	[mJ]	1200
Pulsdauer τ_p	[ns]	25
Max. Pulswiederholfrequenz	[Hz]	50

Die in der Diplomarbeit verwendete Anlage ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Über getrennte Strahlführungs- und -formungssysteme werden die Laserstrahlen der beiden Laser in den Rezipienten eingekoppelt (2 in Abbildung 10). Dabei wird der Laserstrahl zur Ablation



Abbildung 9: Foto der Anlage.

auf das Target fokussiert um einen geeigneten Abtrag dessen zu erzielen. Der Strahl für die Laserpulsspannungsrelaxation ist direkt auf das Substrat gerichtet und dient der Schichtspannungsreduzierung, welche in Kapitel 1.4. näher erläutert wurde. Beide Strahlführungssysteme ermöglichen eine Bewegung in x- und y – Richtung der Laserstrahlen (8 in Abbildung

10). Durch zusätzliche Rotation des Substrates bzw. des Substrathalters (7 in Abbildung 10) wird eine gleichmäßige Bestrahlung des Substrates erreicht. Ein Argonionenstrahl (5 in Abbildung 10) aus einer Kaufmannquelle, die im 45° Winkel zum Substrat angebracht ist, ermöglicht eine Reinigung des Substrates per Ionenstrahl. Dies geschieht vor dem eigentlichen Beschichtungs-

Um die mittlere freie Weglänge der Teilchen zu erhöhen, findet der Abscheideprozess im Hochvakuum statt. Dazu wird eine zweistufige Drehschieberpumpe mit nach geschalteter Turbomolekularpumpe verwendet, die den Rezipienten auf $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ evakuiert. Der Druck wird mit Hilfe eines geeigneten Messgerätes ermittelt und kontrolliert. Zur Belüftung wird Stickstoff in den Rezipienten eingelassen (**3** in Abbildung 10).

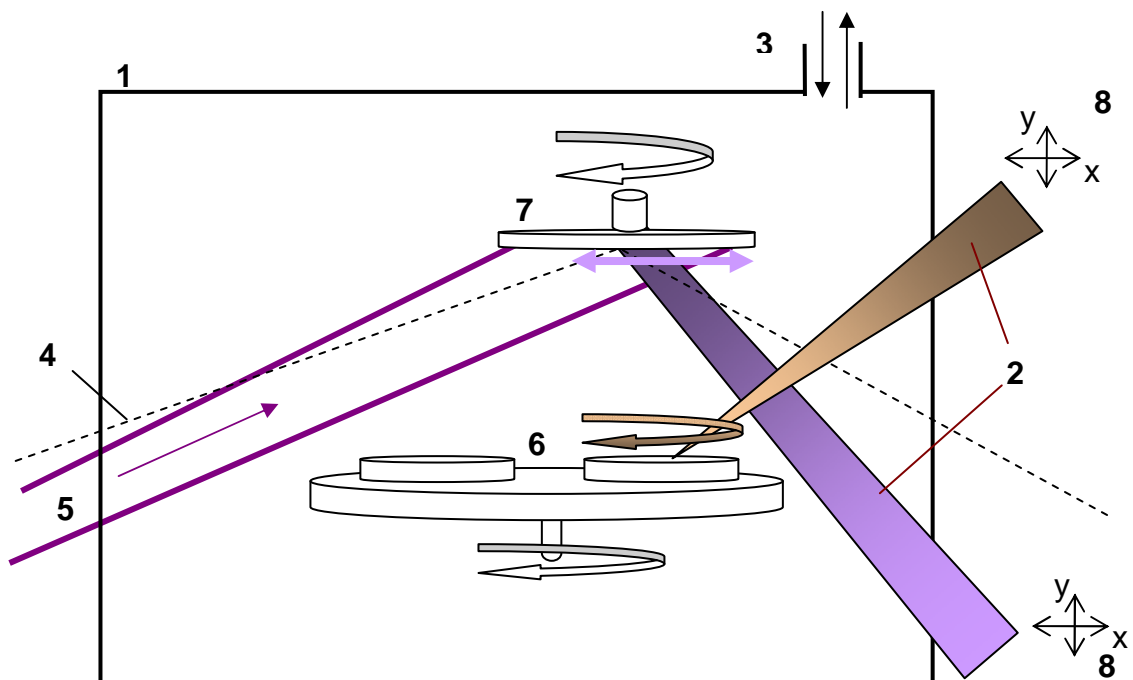


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Anlagenapparaturen.

Tabelle 4: Nummerierung

- 1 Rezipient
- 2 KrF – Excimerlaser, $\lambda = 248 \text{ nm}$
- 3 Evakuierungs- und Belüftungssystem
- 4 In-situ Messtrahl
- 5 Ar^+ - Ionenstrahl
- 6 Targethalter mit beiden Targets, Rotationsmöglichkeit
- 7 Substrathalter, Rotationsmöglichkeit
- 8 x-y – Schrittmotor-system für die Sprial- bzw. Mäanderfahrbahn

Für die Experimente, bei denen untersucht wurde, welchen Einfluss der Winkel des Substrates zur Targetnormalen hat, bestand die Möglichkeit das Substrat zu verkippen. In Abbildung 3 ist skizziert in welcher Art und Weise das Substrat verkippt wurde, ohne dabei den mittleren Abstand zwischen Targetoberfläche und Substratoberfläche zu verändern.

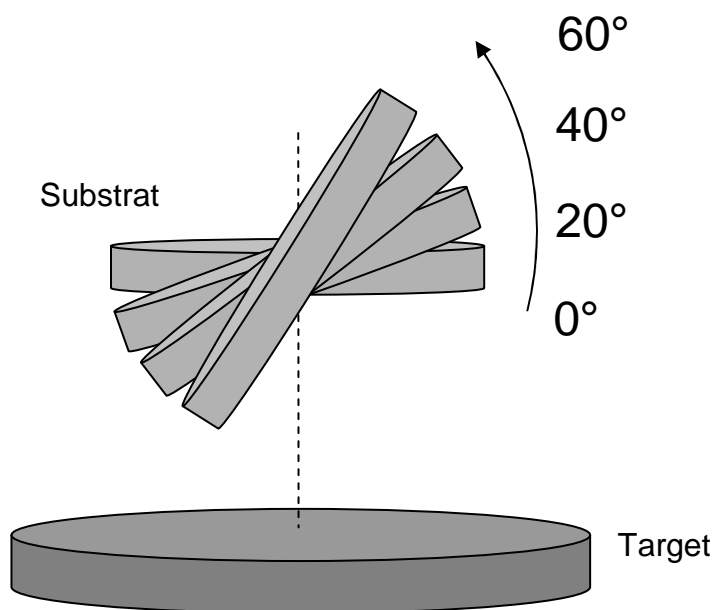


Abbildung 11: Darstellung der verwendeten Substratkipplung gegenüber der Targetnormalen.

Für die Experimente wurden einerseits Substrate aus (111)-orientiertem Silizium verwendet. Diese haben eine Dicke von 0,66 mm. Verwendet wurden Teile aus einem geritzten Siliziumwafer oder ganze Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 60 mm. Anhand dieser Substrate, die nur mit ta-C beschichtet wurden, konnten Untersuchungen der Eigenspannung in der Schicht vorge-

nommen werden. Aufgrund der geringen Härte des Siliziums konnten damit jedoch weder Ritz- noch Härtetests vorgenommen werden.

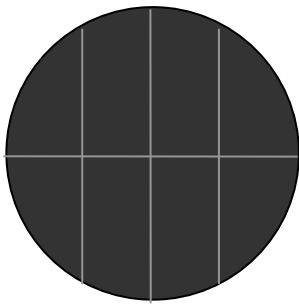


Abbildung 12: Skizze des Siliziumwafers, die grauen Striche zeigen die geritzten Stellen.

Für die Untersuchung dieser Schichteigenschaften wurde mit Wolframcarbid – Hartmetall und Stahl 2990 als Substrat gearbeitet. Diese Substrate sind runde, flache Scheiben mit einer Dicke von 4 mm und einem Durchmesser von 25 mm (Wolframcarbid – Hartmetall) und 40 mm (Stahl 2990). Mit einer Mohshärte von 9,5 (WC – Hartmetall) konnten diese Substrate nach der Beschichtung für Härte-

und Ritztests benutzt werden.

2.2 Oberflächenprofilometer

Anhand der Messung mit dem Oberflächenprofilometer der Firma DEKTAK wird die Schichtdicke, Rauheit und die Verbiegung des Substrates bestimmt. Hierbei wird ein Indenter (Diamantnadel) mit einer definierten Kraft und Geschwindigkeit über die Probenoberfläche geführt. Die Spitze des Indenters hat einen Radius von $12,5\ \mu\text{m}$ [43]. Der Messbereich des Oberflächenprofilometers erstreckt sich dabei von $50\ \mu\text{m}$ bis $50\ \text{mm}$ in horizontaler Richtung und von $100\ \text{\AA}$ bis $131\ \mu\text{m}$ in vertikaler Richtung [43], mit einer Auflösung von wenigen \AA im empfindlichsten Messbereich [44].

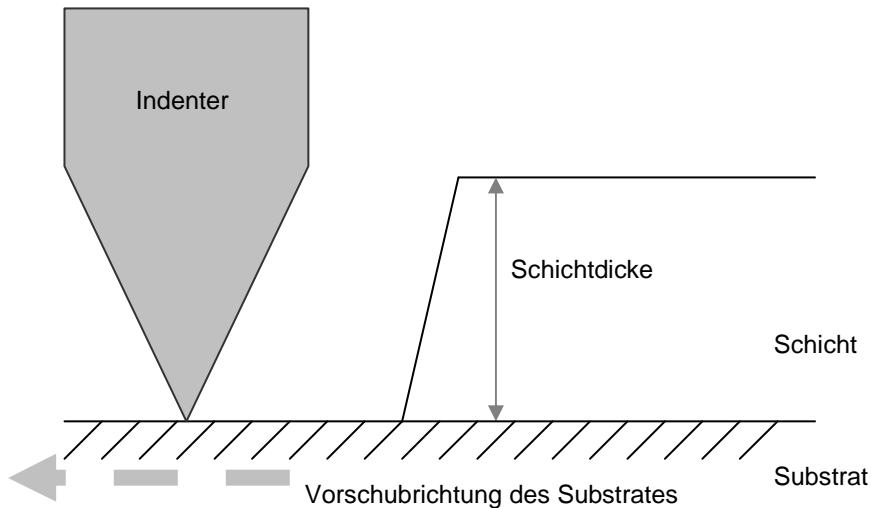


Abbildung 13: Skizze des Messprinzips beim DEKTAK.

Aus der Verbiegung des Substrates samt Schicht kann auf die Schichtspannung geschlossen werden. Wobei zur Bestimmung der Spannung in der Schicht die Stoney – Gleichung angewandt wird, da die Bedingung erfüllt ist, dass das Substrat um ein vielfaches dicker als die Schicht ist:

$$\sigma = \frac{E_s \cdot d_s^2}{6 \cdot (1 - \nu_s) \cdot d_f} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \quad [45] \quad (2.2.1)$$

Tabelle 5: Formelzeichen der Stony-Gleichung

Symbolbedeutung	spezifische Werte für Silizium	
E_s – E-Modul des Substrates	-	220 GPa
d_s – Substratdicke	-	0,66 mm
r_0 – Biegeradius des Substrates vor der Beschichtung	-	Unendlich
ν_s – Poisson-Zahl des Substrates	–	0,3
σ – Schichtspannung		
d_f – Schichtdicke		
r – Biegeradius nach der Beschichtung		

$$r = \frac{h^2 + l^2}{2h} \quad (2.2.2)$$

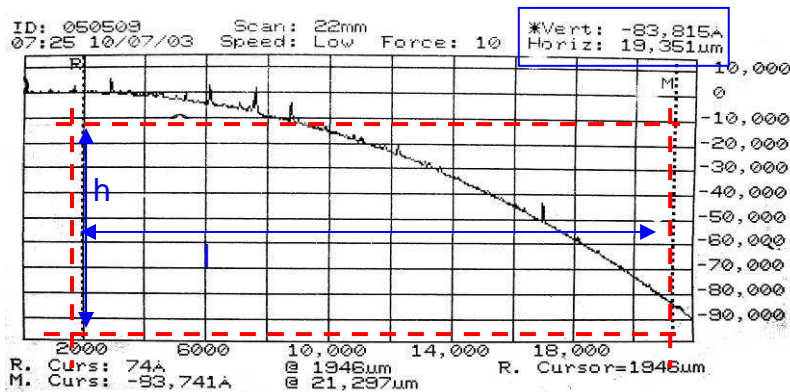


Abbildung 14: Messkurve, welche mit dem Oberflächenprofilometer aufgenommen wurde.

Dabei werden h (horizontaler Verfahrenweg) und l (Höhendifferenz) mit Hilfe des Messsystems ermittelt. Dargestellt ist die Auswertung in Abbildung 14, worin h , die Höhendifferenz zwischen Schnittpunkt des Referenzkursors mit

der Messkurve und Schnittpunkt des Messkursors mit Messkurve ist und l die Entfernung von Referenz- zu Messkursor. In dem blauen Kästchen sind die vom Oberflächenprofilometer gemessenen Werte für h und l angegeben.

Für die Berechnung der Schichtspannung wird nun angenommen, dass der Biegeradius vor der Beschichtung einen Wert von „unendlich“ hat. Ist $\sigma < 0$ so handelt es sich um tensile Spannung und das Substrat samt Schicht wölbt sich nach unten. Wenn $\sigma < 1$, dann ist die Spannung kompressiv und das Substrat mit der Schicht wölbt sich nach oben[46].

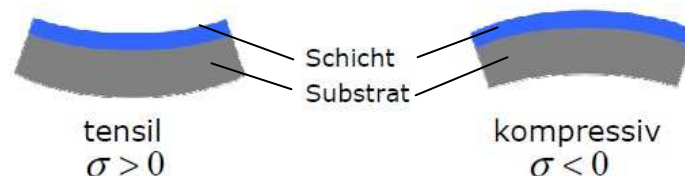


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Verbiegung des Substrates mit Schicht [46].

2.3 Photospektrometer

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Schichtdicke zu bestimmen. Mit Hilfe des Photospektrometers UV-VIS – Spektrometers ist es möglich die Schichtdicke von transparenten und teiltransparenten Schichten berührungslos und zerstörungsfrei zu messen. Zur Analyse der Schichtdicke auf optischem Wege steht ein UV-VIS – Spektrometer bzw. Photospektrometer der Reihe

SPEKORD – Reihe zur Verfügung. Das Gerät erfasst die gemessenen Werte für den Reflektions- oder Transmissionsgrad – je nach Einstellung des Gerätes – und den dazugehörigen Wellenzahlen in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlängen des Messstrahls. Eingestrahlt werden kann Strahlung mit Wellenlängen von 185 nm bis 900 nm, wobei für ta-C – Schichten ein Messbereich von 400 nm bis 900 nm ausreichend ist, da die Schichtdicken in einem Bereich von 200 nm bis maximal 4 μm liegen. Für dünnere Schichten unter 400 nm kann der Messbereich bis auf 185 nm erweitert werden.

Aufgrund der geringen Dicke von 200 nm bis maximal 4 μm , die im Bereich der Wellenlänge sichtbarer Strahlung liegt und der Teiltransparenz der ta-C – Schichten, treten Interferenzen auf. Abbildung 16 zeigt eine schematische Darstellung der Interferenzbildung an dünnen Schichten. Ein Teil des ankommenden Strahls wird an der Oberfläche reflektiert, der andere Teil dringt aufgrund der Teiltransparenz in die Schicht ein und wird am Substrat ebenfalls reflektiert. Beide reflektierten Teilstrahlen interferieren dann außerhalb der Schicht.

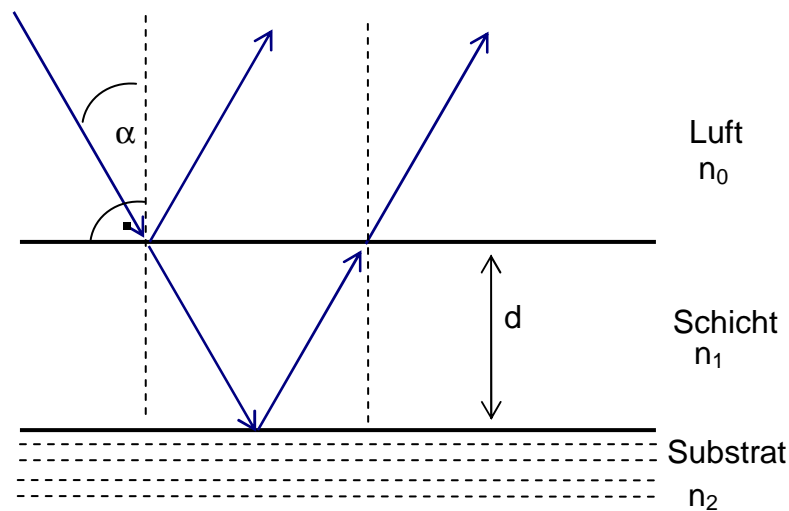


Abbildung 16: Skizze zur Interferenzbildung an dünnen Schichten.

Anhand dieser Interferenzen lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicke der ta-C – Schichten ziehen und ebenfalls eine qualitative Einschätzung des sp^3 – Gehaltes vornehmen. Die schwarze Farbe bzw. die Undurchsichtigkeit von Graphit – und damit von graphitischen Schichten – rührt aus der Wechselwirkung der π -Elektronen mit Licht. Die π -Elektronen entstammen den delokalisierten

π -Bindungen, die durch die sp^2 - hybridisierten Atome des Graphits gebildet werden[52]. Da sich im Graphit sowohl π - als auch σ - Bindungen befinden und im Diamant – und damit in diamantartigen Schichten – nur σ -Bindungen[52], kann bei einer undurchsichtigeren Schicht auf einen höheren Graphitanteil geschlossen werden. Daraus folgt, dass bei nicht auftretenden Interferenzen auf einen höheren sp^2 - Gehalt geschlossen werden kann. Im Umkehrschluss bedeutet das, wenn Interferenzen auftreten, dass hier auf einen höheren sp^3 - Gehalt und damit auf diamantartige ta-C – Schichten geschlossen werden kann.

Beträgt die Schichtdicke ein Vielfaches der Wellenlänge der Strahlung, mit der die Schicht bestrahlt wird, so kommt es zu konstruktiver Interferenz. Gemessen wird in Reflektion. Durch folgende Formel (4.2.1) kann die Schichtdicke d berechnet werden, unter der Voraussetzung, dass senkrechter Einfall der Strahlung gegeben ist und dass die Brechzahl der Schicht kleiner ist als die des Substratmaterials, aber größer als die des umgebenden Mediums ($n_0 < n_1 < n_2$):

$$d = \frac{m_{\max} \cdot \lambda_{\max}}{2 \cdot n_1} \quad (4.3.1)^1$$

Wobei m_{\max} die Zahl der Ordnung des Maxima angibt, λ_{\max} die Wellenlänge in nm ist, welche bei m_{\max} gemessen wurde und n_1 ist die Brechzahl der ta-C – Schicht.

Um die Ordnung des Maxima zu ermitteln, ist folgende Formel zu verwenden:

$$m_{\max} = \frac{\lambda_{\max+1}}{\lambda_{\max} - \lambda_{\max+1}} \quad (4.3.2)^1$$

Hierbei werden λ_{\max} und $\lambda_{\max+1}$ aus den Messwerten bzw. der Messkurve, die vom Fotospektrometer ausgegeben werden, ermittelt. Das folgende Diagramm ist ein Beispiel, wie die Schichtdicken aus einer Messkurve bestimmt werden:

¹ Herleitung siehe Anhang

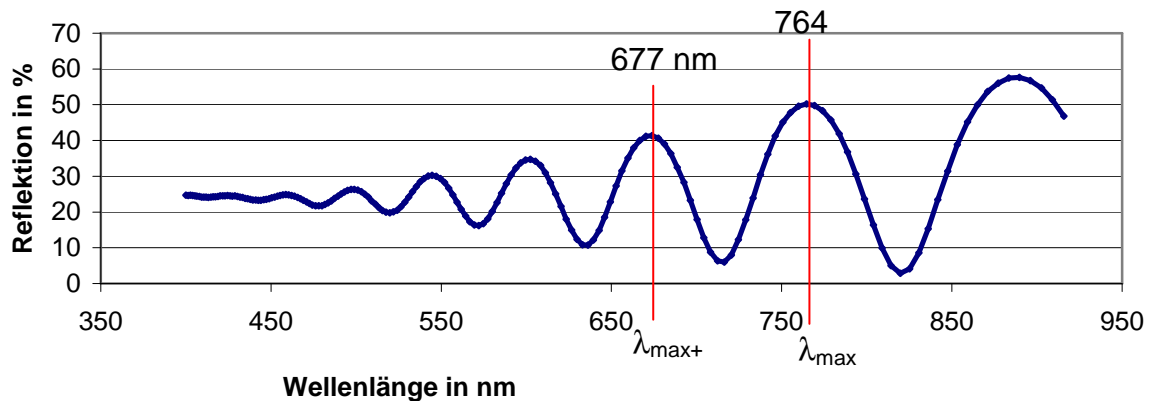


Abbildung 17: Messkurve einer Schichtdickenmessung mit dem UV/VIS - Spektrometer.

Für den Fall, dass das Substrat eine geringere Brechzahl als die Schicht besitzt ($n_0 < n_1 > n_2$), gilt folgende Formel zur Bestimmung der Schichtdicke:

$$d = \frac{\left(m_{\max} + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda_{\max}}{2 \cdot n_1} \quad (4.3.3)^1$$

Mit folgender Formel zur Berechnung der Ordnung des Maxima:

$$m_{\max} = \frac{3 \cdot \lambda_{\max+1} - \lambda_{\max}}{2 \cdot (\lambda_{\max} - \lambda_{\max+1})} \quad (4.3.4)^1$$

Zusätzlich wird für alle Formeln, egal ob n_2 kleiner oder größer als n_1 ist, angenommen, dass $n \cdot d = \text{const.}$ (4.2.5), weil sich der Einfallswinkel der einfallenden Strahlung während der Messung nicht verändert.

Da das benutzte Messgerät allerdings nicht mit senkrechtem Einfall der Strahlung arbeitet, sondern unter einem Winkel von 11° auf die Probe strahlt, ergibt sich die korrigierte Formel:

$$d = \frac{a}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}} \cdot \frac{\lambda_m \cdot \lambda_n}{2 \cdot (\lambda_m - \lambda_n)} \quad (4.3.5)^1$$

Wobei α mit 11° in die Berechnung eingeht und a die Differenz zwischen den beiden Maxima angibt (zwischen λ_m und λ_{m+1} wäre z.B. die Differenz a gleich 1). Alle anderen Variablen können wie vorher beschrieben berechnet und ermittelt werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls wieder um den Fall, dass $n_0 < n_1 < n_2$.

2.4 Ritztest

Anhand des Ritztests können Aussagen über die Haftfestigkeit von Schichten am Substrat gemacht werden. Dabei wird ein Prüfkörper unter definierten Bedingungen über die Probe geführt[53]. Der Prüfkörper ist ein Diamantkegel, auch Indenter genannt, vom Typ Rockwell mit einem Spitzenradius von 200 μm . Die Länge des „Ritzes“ war im Fall der abgeschiedenen ta-C – Schichten stets 8,17 mm. Die Geschwindigkeit, mit der der Indenter über die Schicht geführt wurde, betrug immer 10 mm/min.

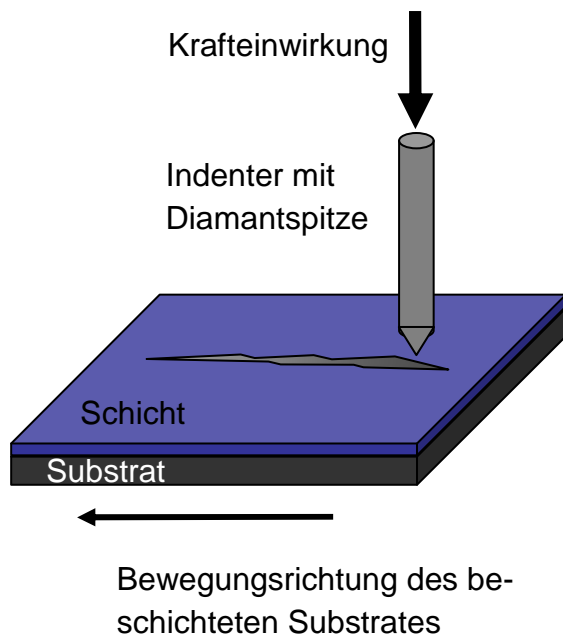


Abbildung 18: Skizze des Ritztest - Vorgangs.

Üblicherweise wurde hierbei mit kontinuierlich ansteigender Normalkraft von 0 N bis maximal 50 N gearbeitet, mit einer Zunahme von 5 N pro s. Zur Auswertung der Daten wurde ein dazugehöriges Computerprogramm genutzt, welches Aufschluss gibt über: Reibkoeffizienten, Reibkraft, Eindringtiefe des Indenters und Schallemission. Anhand dieser Daten können dann die so genannten kritischen Lasten ermittelt werden. Die kritischen Lasten sind bei optischer Auswertung diejenigen, bei

denen:

- Rissbildung außerhalb der Ritzspur (L_{c1})
- Risse innerhalb der Ritzspur (L_{c2})
- Versagen der Schicht und Durchdringen des Indenters bis zum Grundwerkstoff (L_{c3})

auftritt [DIN EN 1071-3]. Ermitteln lassen sich diese anhand von mikroskopischer Untersuchung der Ritzspur (siehe Abbildung 19).

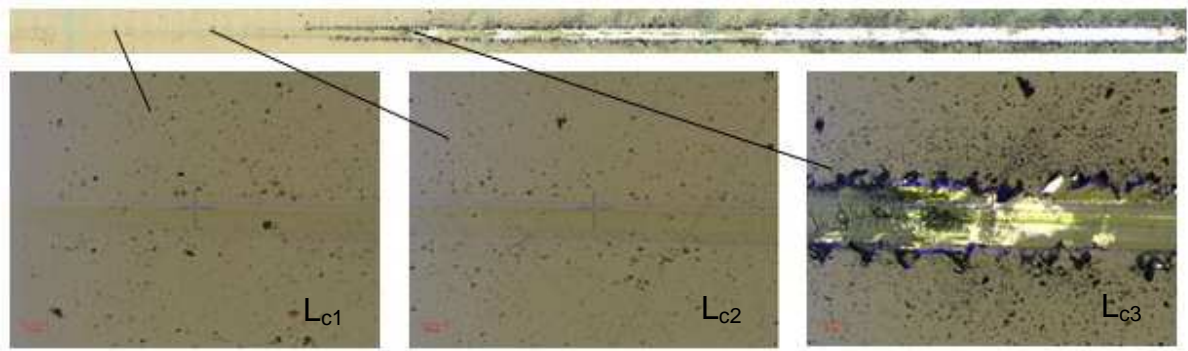


Abbildung 19: Mikroskopaufnahme der Ritzspur und optische Auswertung der kritischen Lasten L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} .

Abbildung 20 zeigt eine schematische Darstellung einer Ritzspur und wie die kritischen Lasten optisch an den Merkmalen der Ritzspur ermittelt werden können.

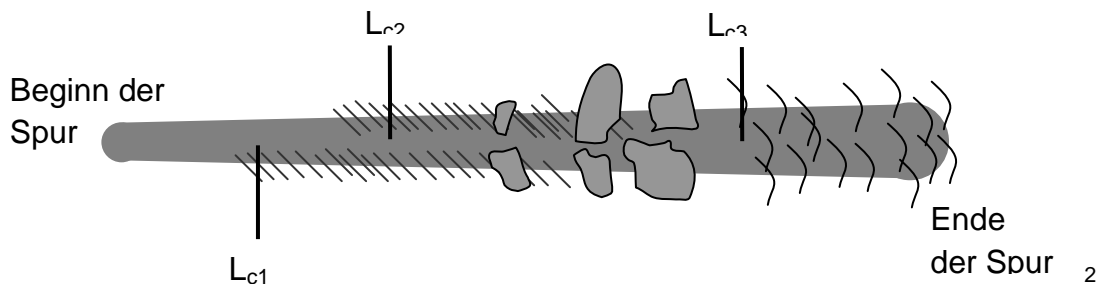


Abbildung 20: Darstellung eines "Ritzes" zur optischen Bestimmung der kritischen Lasten. Ab L_{c1} : Rissbildung außerhalb der Schicht. Ab L_{c2} : Rissbildung innerhalb der Schicht und Abplatzungen der Schicht. Ab L_{c3} : Durchdringen des Indenters bis auf das Grundmaterial, Versagen der Schicht.

Weiterhin können die kritischen Lasten durch die Auswertung der Aufzeichnung des Akustischen Signals (Schallemission) während des Ritzvorgangs, Messung der Reibkraft bzw. deren Schwankung zwischen Prüfkörper und Schicht ermittelt werden[49].

² Vorlage aus DIN 1071-3: Bestimmung der Haftung und Form des mechanischen Versagens mit dem Ritztest (2005)

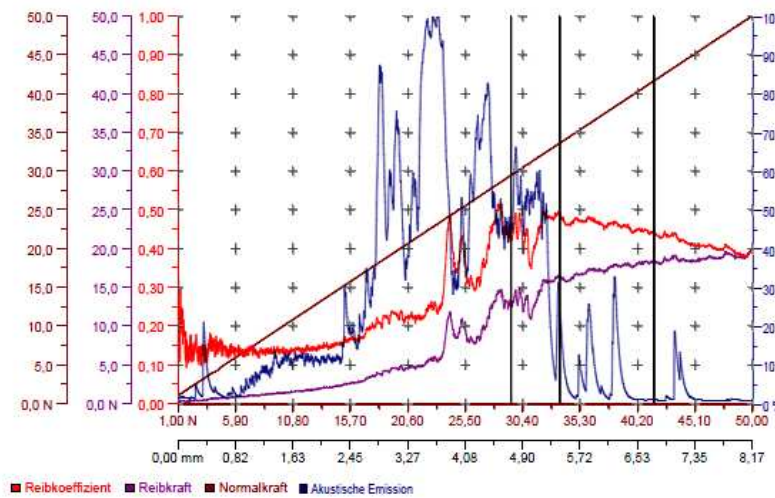


Abbildung 21: Diagramm zur Auswertung des Ritztestes anhand der Reibkraft und des Reibkoeffizienten sowie der akustischen Emission.

In Abbildung 21 ist ein Diagramm dargestellt, welches von der Software nach der Durchführung des Ritztestes ausgegeben wird. Anhand dessen lassen sich Aussagen über den Reibkoeffizienten der Schicht sowie eine Beurteilung der kritischen Lasten anhand der akustischen Emission treffen. Ein steigender Reibkoeffizient deutet auf eine rauere Schicht hin und damit auf eine Veränderung der Oberfläche. Das heißt, wenn der Reibkoeffizient während des Ritztestes ansteigt, deutet dies auf Rillen- oder Rissbildung in der Schicht hin. Nimmt der Reibkoeffizient danach wieder ab, so deutet dies auf das Versagen der Schicht und das Durchdringen des Indenters bis auf das Grundmaterial hin. Dies ist aber abhängig von der Rauheit des Grundmaterials. Für das aufgezeichnete akustische Signal während der Messung gilt, dass wenn der Lautstärkepegel zunimmt, dies ebenfalls auf eine unebene bis raue Oberfläche hin deutet. Steigt also die Lautstärke des akustischen Signals, so deutet dies ebenfalls auf Rillen- bzw. Rissbildung in der Schicht hin. Die Lautstärke nimmt ebenfalls erst dann wieder ab, wenn der Indenter wieder über eine glattere Oberfläche gleitet.

Fehlerquellen bei der Messung können unter anderem eine unterschiedliche Rauheit der Probenoberfläche sein. Unterschiedliche Rauheiten führen dazu, dass die Indenternadel sich unterschiedlich über die Oberfläche bewegt. Das heißt, bewegt sich der Indenter über eine sehr raue Oberfläche, so können die Unebenheiten dazu führen, dass die Schicht eher versagt, als bei einer Messung einer glatten Oberfläche. Da bei diesem Prüfverfahren die Nadel mit

definiertem Druck über die Oberfläche geführt wird, können unter Umständen kleinste Irregularitäten in der Schicht dazu führen, dass die Prüfnadel an diesen hängen bleibt. Die dadurch auftretende laterale Kraftwirkung führt ihrerseits zum vorzeitigen Versagen der Schicht. Ebenfalls können Verunreinigungen oder eventuelle Oxidschichten auf der Oberfläche das Messergebnis beeinflussen, da sie nicht die tatsächlichen Materialeigenschaften der Schicht widerspiegeln. Weiterhin spielt die Härte der zu untersuchenden Schicht eine Rolle. Ein Schichtmaterial mit sehr geringer Härte, wie Silber oder ähnlich weiche Materialien, sind eher ungeeignet für die Durchführung des Ritztestes in der hier verwendeten Art und Weise. Ebenso wie die Härte der zu untersuchenden Schicht, spielt die Härte des Substrates, auf dem sich die Schicht befindet, eine Rolle. Siliziumwafer, zum Beispiel, sind mit einer Härte von rund 250 HV[55] im Vergleich zu Wolframcarbid-Hartmetall mit Härten von bis zu 1850 HV[55] eher ungeeignet für den Ritztest. Für aussagekräftige Ergebnisse sollte der Einfluss des Substrates so gering wie möglich gehalten werden bzw. berücksichtigt werden. Das Substrat sollte durch die Beanspruchung nicht durchbrechen. Daher ist es ebenfalls wichtig, dass das Substrat, auf dem die Schicht aufgebracht ist, nicht zu dünn ist. Siliziumwafer mit einer Dicke von nur etwa 600 µm sind daher nicht nur aufgrund ihrer geringen Härte nicht geeignet.

2.5 Härtemessung

Zur Beurteilung der Qualität der ta-C – Schichten ist die Angabe bzw. das Wissen über die exakte Härte der erzeugten ta-C – Schichten von Nöten. Wie im Kapitel 1.1. beschrieben, weisen hohe Härten auf einen höheren sp^3 - Bindungsanteil und damit auf diamantartige Schichten hin.

Die Härtemessung läuft nach dem Prüfverfahren nach Berkovich. Dabei wird ein regelmäßiger, dreiseitiger Indenter in Form einer Pyramide mit einer bestimmten Prüfkraft senkrecht zur Substratober-

fläche in das Prüfwerkstück gedrückt. Vorgegangen wird bei der Messung und Auswertung nach den Vorschriften der DIN EN ISO 14577. Abbildung 22

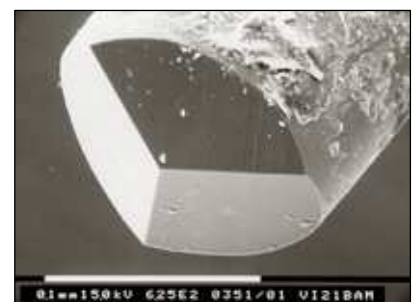


Abbildung 22: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Berkovich - Indenters aus Diamant [54].

zeigt den Berkovich – Indenter in einer Elektronenmikroskopaufnahme. Der Indenter ist dabei aus Diamant. Über eine Messeinrichtung wird dann die Eindringtiefe und die Last F gemessen. Anschließend wird aus der Eindringtiefe die Mantelfläche S des Eindrucks ermittelt und zur verwendeten Last ins Verhältnis gesetzt um die Härte H zu ermitteln. Zum Einsatz kommt dabei folgende Formel:

$$H = 0,102 \cdot \frac{F}{S} \quad (2.5.1)[56]$$

Für die Umrechnung von Kilopond in Newton wird in der Formel der Wert 0,102 eingefügt. Die Mantelfläche S wird dabei folgender Maßen aus der Eindringtiefe h_c und dem Flächenöffnungswinkel α des Prüfkörpers bestimmt:

$$S = \frac{h_c^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}, \text{ in mm}^2 \quad (2.5.2)[56]$$

Der Flächenöffnungswinkel des Berkovich – Indenters beträgt dabei 65° . Mit diesen Werten lassen sich dann die Kraft F direkt mit der Eindringtiefe h_c ins Verhältnis setzen und man erhält folgende vereinfachte Formel:

$$H = 1,0745 \cdot \frac{F}{h_c^2} \quad (2.5.3)$$

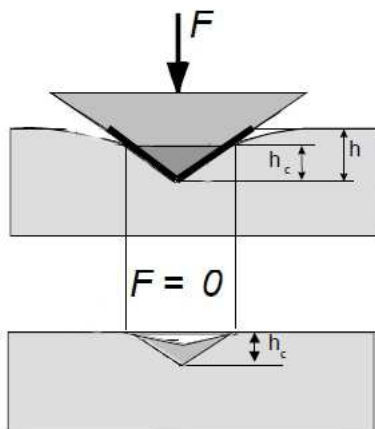


Abbildung 23: Darstellung des Prinzips der Eindringprüfung [57].

Abbildung 23 zeigt eine Skizze, die verdeutlichen soll, wie und wo die Eindringtiefe des Prüfkörpers gemessen wird. Der Wert h in Abbildung 23 gibt die gesamte Tiefe des Eindrucks durch den Prüfstempel. Dieser beinhaltet neben der Tiefe der plastischen Verformung h_c auch die Tiefe der elastischen Verformung, die nach Entfernen des Indenters verschwindet und somit nicht in die Berechnung mit einfließt. Beachtet werden muss für die Messung, dass die Eindringtiefe des Indenters 1/10

der Schichtdicke betragen darf[58]. Sollte dies nicht der Fall sein, so werden die Messwerte durch die Einflüsse des Substrates bzw. der Eigenschaften des Substrates verfälscht.

3. Grundlagenuntersuchungen

3.1 Bestimmung einer optimalen Abtragsgeometrie

Der Laserstrahl wird, wie in Kapitel 2.1. beschrieben, durch ein Einkoppelfenster in den Rezipienten eingekoppelt. Der Laserstrahl trifft auf das Targetmaterial und ablatiert Teilchen. Diese Teilchen werden abhängig vom Ablationswinkel ϕ nach einer Material- und Fluenzabhängigen Verteilungsfunktion verteilt[41]. Einzelne Teilchen werden auch Richtung Einkoppelfenster beschleunigt, kondensieren dort und bilden ebenfalls eine dünne Schicht. Durch die dort aufwachsende Schicht, kann immer weniger Laserenergie eingekoppelt werden. Mit zunehmenden Schichtdicken kann es also passieren, dass zu wenig Laserenergie eingekoppelt wird um diamantartige Schichten herzustellen. Aus der Formel (3.1.1) folgt, dass bei gleich bleibender Größe der Ablationsfläche und geringer werdender Laserenergie, die Fluenz ebenfalls sinkt.

$$H = \frac{E}{A} \quad (3.1.1)$$

Wie in Kapitel 1.1. beschrieben, sind Fluenzen von mindestens $6 \frac{J}{cm^2}$ nötig, um diamantartige Schichten herzustellen. Daraus folgt, dass man über die Verluste, die gen Ende eines Versuches auftreten, genaueste Kenntnis besitzen muss. Gegebenenfalls muss dann entweder die Ablationsfläche verkleinert oder die Laserenergie erhöht werden, damit gewährleistet werden kann, dass die Fluenz nicht unter den Wert von $6 \frac{J}{cm^2}$ fällt.

Die folgenden Vorversuche sollten Aufschluss über die optimale Größe der Ablationsfläche geben. Optimal heißt in diesem Falle, dass ausreichend viel Laserenergie auf das Target trifft, um einen Teilchenabtrag zu realisieren und die Abscheidung von diamantartigem Kohlenstoff zu ermöglichen. Die Materialabtragsverteilung über dem Abtragsfleck sollte dabei in einer gleichmäßigen Tiefe stattfinden. Aus bereits erfolgten Versuchen ist bekannt, dass die Fluenz für die Ablation größer als $6 \frac{J}{cm^2}$ sein muss.

Dazu wurde der Abstand der Fokussieroptik von der Targetoberfläche variiert und bei jeder neuen Einstellung ein einzelner Puls mit unterschiedlichen Energien auf ein PMMA – Target abgegeben. Die Einzelpulse besaßen vor dem Einkoppeln Energien von 283 mJ bis 444 mJ und wurden bei einer Repetitionsrate von 1 Hz abgegeben. Die Verluste durch das Einkoppeln wurden hierbei auf 20 % bestimmt, daraus ergeben sich die Pulsenergien auf dem Target von 237 mJ bis 355 mJ. Auf dem Target bildete sich dann ein annähernd rechteckiger Strahlquerschnitt ab. Dieser konnte unter dem Digitalmikroskop untersucht und ausgemessen werden. Eine optimale Ablationsfläche sollte vorzugsweise scharfe Kanten und annähernd Rechteckgeometrie aufweisen.

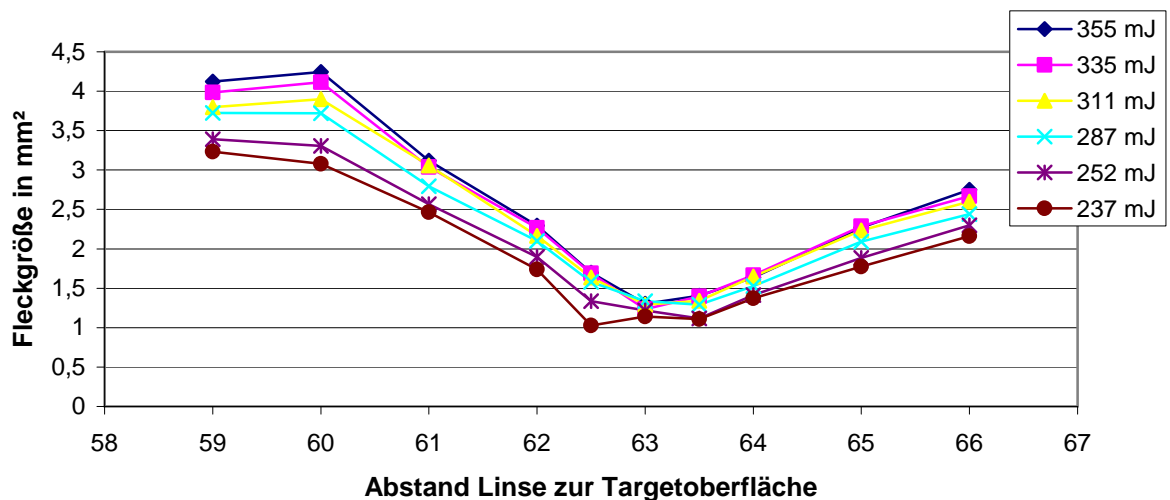


Abbildung 24: Diagramm der Ablationsfleckgrößen in Abhängigkeit der Linsenposition. Flächeninhalte ermittelt mit dem Digitalmikroskop.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, liegt der Fokus und damit die kleinste Fläche des Ablationslaserstrahls bei einem Abstand von 63 cm von der Linse zur Targetoberfläche. Aus der Gleichung (3.1.1) folgt, dass ein kleiner Fleck eine hohe Fluenz garantiert und damit eine höhere Teilchenenergie erzeugt.

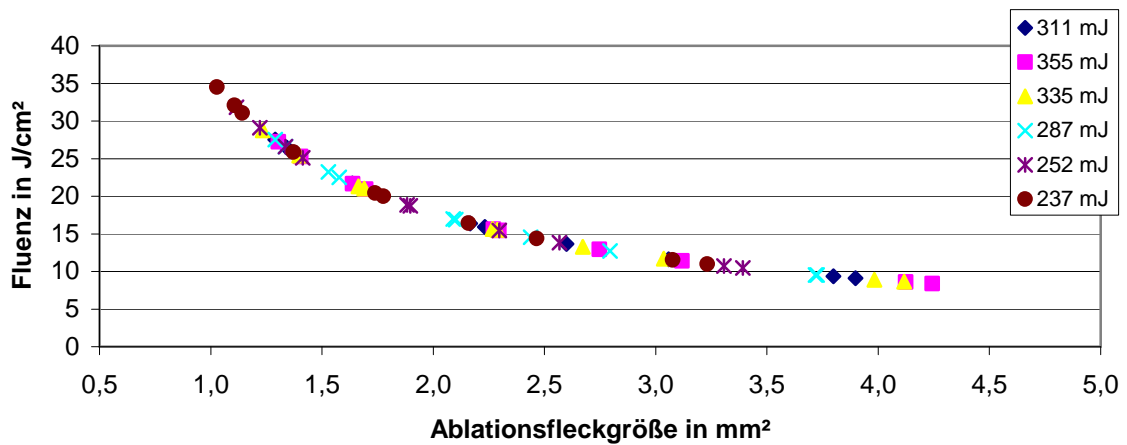


Abbildung 25: Diagramm der Abhängigkeit der Fluenz von der Ablationsfleckgröße bei verschiedenen Energien.

Um nun die Bedingung zu erfüllen, dass die Fläche in etwa Rechteckform besitzt und eine gleichmäßige Energieverteilung aufweist, müssen die einzelnen Ablationsflecken genauer unter dem Mikroskop betrachtet werden. Im Folgenden wurde nach der Rechteckigkeit die Flächen ausgewertet:

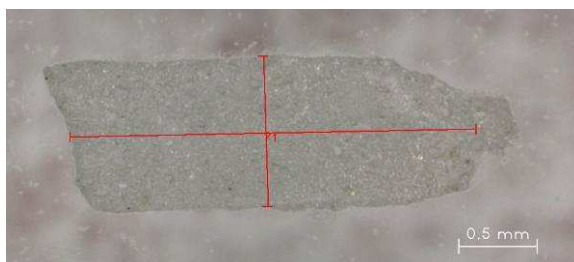


Abbildung 26: Ablationsfleck auf PMMA beim Abstand 66 cm der Linse von der Targetoberfläche bei der Energie 355 mJ. Aufnahme mit dem Digitalmikroskop der Firma KEYENCE.

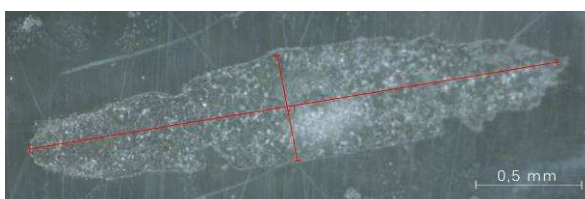


Abbildung 27: Ablationsfleck auf PMMA beim Abstand 63 cm der Linse von der Targetoberfläche bei der Energie 355 mJ. Aufnahme mit dem Digitalmikroskop der Firma KEYENCE.

Die Fläche in Abbildung 27 ist dem Fokus sehr viel näher als der in Abbildung 26 und garantiert somit eine höhere Fluenz. Aber betrachtet man die Form und Energieverteilung, welche sich in Form von hellen Stellen auf dem PMMA – Target widerspiegeln, so wird der Fleck in Abbildung 26 einen wesentlich gleichmäßigeren Abtrag des Targets garantieren.

Daraus folgt, dass für alle weiteren Experimente mit einem Abstand der Linse zur Targetoberfläche von 66 cm gearbeitet wurde. Mit dieser Abtragsfläche bilden sich bei maximaler Energie von 355 mJ nach dem Einkoppelfenster, also

innerhalb des Rezipienten, eine Fluenz von etwa $13 \frac{J}{cm^2}$ zu Beginn eines Abscheideprozesses. Aus bereits erfolgten Experimenten am LAZ ist bekannt, dass der maximale Prozentsatz an Verlusten etwa 40% beträgt. Hinsichtlich der Fluenzen bedeutet dies für die gewählte Ablationsfläche, dass sie nicht unter einen Wert von $6,3 \frac{J}{cm^2}$ fallen. Dies setzt allerdings voraus, dass sich die Dicke des Targets nicht verändert, da dies einem Variieren der Linsenposition gleich käme. Es muss also garantiert werden, dass stets der gleiche Abstand – 66 cm – von der Linse zur Targetoberfläche gewährleistet ist.

Diese Methode zur Bestimmung einer optimalen Ablationsfläche ist rein qualitativ und basiert größten Teils auf Erfahrungswerten aus vorangegangenen Experimenten. Es bietet daher keine 100%ige Garantie für eine perfekte Ablation der Targetoberfläche und das auftragen einer optimalen ta-C – Schicht auf dem Substrat. Um weiteren Aufschluss über optimale Abscheideparameter hinsichtlich der Ablationsfläche und der Energieverteilung des Ablationslaserstrahls zu erhalten, folgen in den nächsten Kapiteln weitere Untersuchungen.

3.2 Ablatierte Teilchenzahl in Abhängigkeit der Laserenergie und – Fluenz

Für die Herstellung von dünnen ta-C – Schichten mit definierten Schichtdicken ist eine genaue Kenntnis der Anzahl ablatierten Targetteilchen pro Puls notwendig. Dazu wurden Untersuchungen am Graphittarget mit unterschiedlichen Laserstrahlquerschnitten bzw. Ablationsfleckgrößen und Laserpulsenergien durchgeführt, da diese Veränderungen im Wesentlichen die Pulsenergie pro Flächeneinheit (Energieflussdichte) bestimmen.

In einer ersten Versuchsreihe wurden jeweils 150 Pulse bei variierender Laserpulsenergie auf eine Stelle auf dem Target abgegeben. Die Querschnittsfläche des Laserstrahls auf der Graphittargetoberfläche wurde dabei konstant gehalten. Die Querschnittsfläche des Ablationslasers betrug dabei auf der Targetoberfläche $2,7 \text{ mm}^2$.

Anschließend wurde die Tiefe der Abtragsvolumina mit dem Oberflächenprofilometer der Firma DEKTAK und die Fläche des Abtrages mit dem Digitalmikro-

skop der Firma KEYENCE ermittelt. Die Software des Digitalmikroskops erlaubt es dem Benutzer per Hand ein Polygon zu zeichnen und damit die Laserabtragsfleckfläche zu bestimmen. Mit folgender Berechnungsformel ließ sich daraus das abgetragene Volumina, Abtragstiefe pro Puls sowie die Teilchenanzahl pro Puls bestimmen:

$$N = \frac{\rho \cdot V}{m_T} = \frac{\rho \cdot A \cdot h'}{m_T} \quad (3.2.1)[41]$$

h	- Abtragsteife pro Puls	m _T (Graphit)	-1,99546.1023g
h'	- Gesamtabtragstiefe	ρ (Graphit)	- 2,3 g/cm ³
A	- Abtragsfläche		
ρ	- Dichte		
N	- Teilchenanzahl		
m _T	- Masse der Teilchen		

Wie schon erwähnt, bildet das Abtragsvolumen keinen exakten Quader und aufgrund des Strahlprofils des Laserstrahls auch keine annähernd glatte Oberfläche. Dies wird in Kapitel 3.3. genauer erläutert und untersucht. Angenommen wurden der Einfachheit halber eine rechteckige Grundfläche und ein quaderförmiges Volumina. Es ergibt sich eine maximale Differenz von 66% bzw. von 50% von der angenommenen Quaderform zu der eigentlich vorhandenen Pyramidenform bzw. der Form eines dreieckigen Prismas. Diese Differenz der Volumina ergibt sich aus dem Vergleich des Volumens eines rechteckigen Quaders mit den Volumina einer Pyramide bzw. eines dreieckigen Prismas. Daraus folgt, dass in den folgenden Berechnungen, die mit dem theoretischen Volumina gemacht wurden, sich dieser Fehler fortpflanzt und am Ende eine Differenz von 66% bzw. 50% bei der Anzahl der ablatierten Teilchen pro Puls entsteht.

Die Abtragstiefe pro Puls wurde damit berechnet, dass die Gesamttiefe des Abtrages durch die Anzahl der verwendeten Pulse geteilt wurde. In folgendem Diagramm sind die errechneten Abtragstiefen pro Puls in Abhängigkeit der Fluenz aufgetragen:

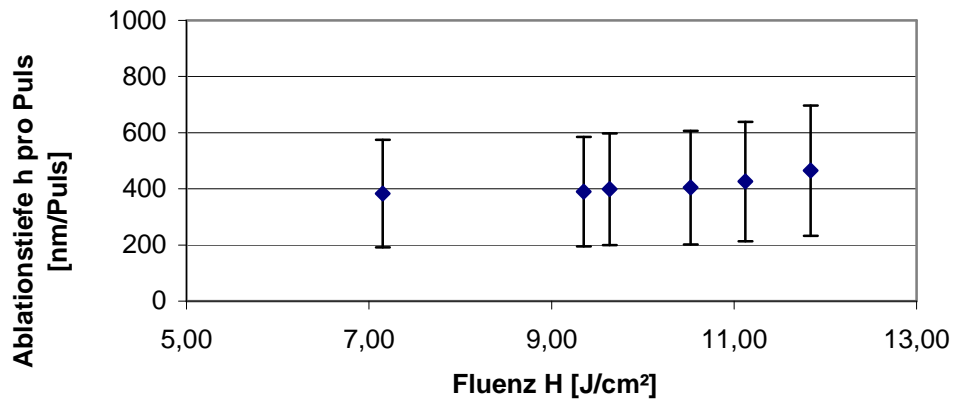


Abbildung 28: Diagramm der gemessenen Ablationstiefen in Abhängigkeit der jeweils verwendeten Fluenz.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass mit zunehmender eingestrahlter Laserpulsenergie auch die Abtragstiefe pro Puls steigt. Dies lässt sich anhand des Lambert-Beerschen-Gesetzes, welches die Absorption der elektromagnetischen Welle im Material beschreibt, erklären.

$$I = I_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot d)} \quad (\text{Lambert – Beersches – Gesetz}) \quad (3.2.2)$$

Da die Intensität mit Leistung pro Fläche und die Fluenz mit Energie pro Fläche definiert ist, kann man sie folgendermaßen gleichsetzen:

$$I = \frac{P}{A} = \frac{E}{A \cdot t} = \frac{H}{t} \quad (3.2.3)$$

Wobei P die Leistung, A die Fläche, E die Energie und t die Zeit ist. Setzt man nun die Zeit konstant, so ist $I = H$. Daraus folgt, dass folgende Umwandlung der Formel (3.2.2) vorgenommen werden kann: Indem man I mit H und I_0 mit H_0 ersetzt, ebenso wie die Dicke d mit der Tiefe h ersetzt werden kann:

$$H_G = H_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot h)} \quad (3.2.4)[41]$$

H_G ist hierbei die Grenzfluenz, auch Ablationsschwelle, ab der die Ablation erst stattfindet. Der Absorptionskoeffizient α ist eine Material spezifische Konstante. Setzt man nun für H_0 die jeweils verwendete Fluenz ein, erhält man daraus die theoretische Ablationstiefe h.

$$h = -\frac{\ln\left(\frac{H_G}{H_0}\right)}{\alpha} \quad (3.2.5)$$

Um nun eine Abschätzung für die Ablationsschwelle und den Absorptionskoeffizienten von Graphit zu treffen, wird die Abbildung zu Hilfe genommen. Mit

einem Tabellenprogramm lässt sich eine Regressionsformel für den ermittelten Kurvenverlauf erstellen:

$$h = 135,45 \cdot \ln(H_0) - 101,9 \quad (3.2.6)$$

Wird h nun Null gesetzt, damit gerade noch kein Abtrag stattfindet, so bedeutet das für die Ablationsschwelle, dass sie gleich der eingestrahnten Fluenz H_0 ist. Damit ergibt sich die Gleichung zur Bestimmung der Ablationsschwelle zu:

$$H_0 = H_G = \exp\left(\frac{101,9}{135,45}\right) \quad (3.2.7)$$

Woraus sich ein Wert von $2,12 \frac{J}{cm^2}$ für die Ablationsschwelle H_G ergibt. Mit (3.2.5) lässt sich nun auch der Absorptionskoeffizient für Graphit in Abhängigkeit der ermittelten Abtragstiefe pro Puls und verwendeter Fluenz berechnen.

Tabelle 6: Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Fluenz und der Abtragstiefe pro Puls.

Fluenz H_0 [J/cm^2]	7,15	9,35	9,64	10,52	11,12	11,84
Abtragstiefe pro Puls [nm/Puls]	383	390	398	404	426	464
Absorptionskoeffizient [$\cdot 10^3/cm$]	31,7	38,1	37,9	39,5	38,9	37,0

In einer zweiten Versuchsreihe wurde nun die Laserpulsenergie innerhalb des Rezipienten konstant auf 316 mJ gehalten und die Querschnittsfläche des Laserstrahls verändert. Das geschah durch Variation des Abstandes Linse - Target. Wie in der vorhergehenden Versuchsreihe wurden auch hier die Abtragsfläche und -Tiefe der Abtragsvolumina gemessen und ebenfalls nach der gleichen Methode ausgewertet.

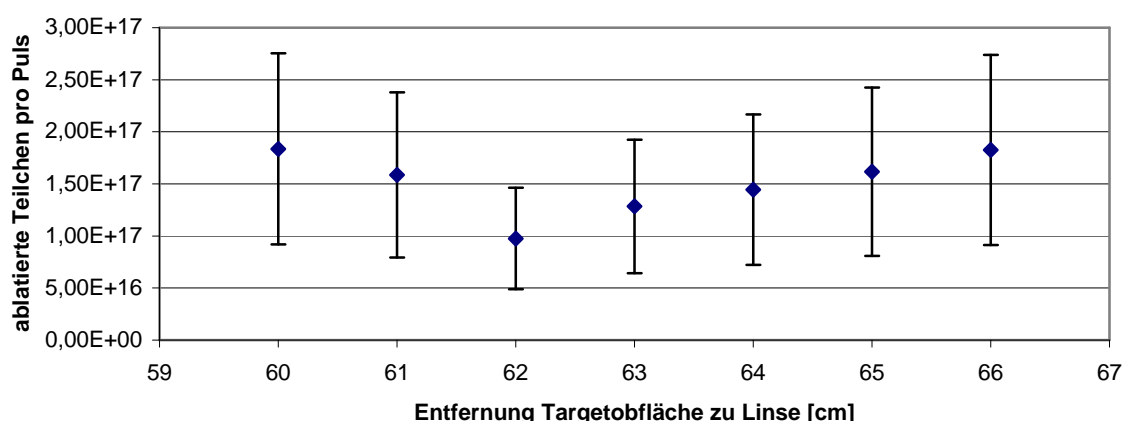


Abbildung 29: Diagramm der ablatierten Teilchen pro Puls in Abhängigkeit von der Entfernung der Linse von der Targetoberfläche.

Aus den mit dem Digitalmikroskop betrachteten Ablationsfleckgrößen auf PMMA lässt sich schließen, dass sich der Fokus der Linse in einem Abstand von 64 cm bis 62 cm von der Linse befindet. Vergleicht man nun die Abtragsfleckgrößen bzw. den Abstand von der Linse zum Target mit den Ablationstiefen h' , wird erkenntlich, dass je näher man dem Fokus kommt, desto tiefer wird das Targetmaterial ablatiert. Die im Bereich des Fokus' entstandenen Ablationsflecken ähneln eher Bohrungen und keinen homogenen Abtragsflächen.



Abbildung 30: Digitalmikroskopaufnahme eines Abtragsflecks, der bei einem Abstand der Linse vom Target von 60 cm auf Graphit erzeugt wurde.

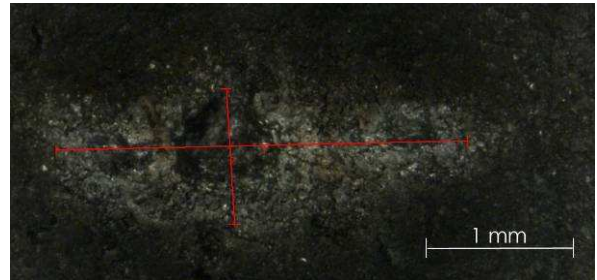


Abbildung 31: Digitalmikroskopaufnahme eines Abtragsflecks, der bei einem Abstand der Linse vom Target von 63 cm auf Graphit erzeugt wurde.

Theoretisch könnte angenommen werden, dass je tiefer mit einem Puls ablatiert wird, desto schneller läuft der Beschichtungsprozess. Doch in Hinblick auf die Ablationsfleckgrößen, die in der Nähe des Fokus erzeugt wurden, wird ersichtlich, dass die Flächengröße abnimmt. Das heißt, es werden zwar in die Tiefe mehr Teilchen ablatiert, aber durch die geringe Ablationsfleckgröße an sich, wird es in der Summe nicht mehr. Daraus wird klar, dass es besser ist, eine größere Abtragsfläche zu haben, die dafür aber auch eine geringere Tiefe besitzt. Durch die geringere Tiefe bei größeren Abtragsflächen wird später bei einer Relativbewegung zwischen Laser und Target ebenfalls ein gleichmäßiger Abtrag des Targets garantiert. Dies setzt voraus, dass die Ablationsfleckgröße in ihrer Größe immer annähernd konstant bleibt. Denn bei zu tiefer Ablation mit auch nur wenigen Pulsen kann es dazu kommen, dass sich die Form und die Größe der Ablationsfläche verändern. Je nach Lage des Fokus' – über oder unter der Targetoberfläche – kommt es dann zur Verkleinerung oder Vergrößerung der Ablationsfläche und somit zur Verkleinerung oder Vergrößerung der Fluenz. Vorausgesetzt die Laserenergie wird während dessen konstant gehalten. Theoretisch könnte man nun sagen, dass es besser ist, den Fokus „unter“ die Targetoberfläche zu legen. Denn somit verringert sich die

Ablationsfläche beim Abtragen des Targetmaterials und damit erhöht sich die Fluenz. Dies könnte unter Umständen die Verluste durch das Einkoppeln wieder aufheben, bei der es durch die Verunreinigung am Einkoppelfenster zur Verringerung Laserenergie im Rezipienten kommt. Laut Gleichung (3.1.1) wird die Fluenz entweder durch eine Erhöhung der Laserenergie oder durch die Verringerung der Querschnittsfläche des Laserstrahls erhöht. Doch das setzt voraus, dass ein sehr großer Abtrag pro ablatierter Schicht erzeugt werden muss, damit die Ablationsfläche genügend klein wird. Dennoch spricht es gegen einen kleinen Abtragsfleck bzw. die Lage des Fokus „unter“ der Targetoberfläche. Denn erzielt man mit dem Abtragsfleck einen genügend hohen Abtrag, damit man die Verluste durch das Einkoppel wieder aufheben kann, so würde es bei Experimenten mit sehr langer Laufzeit – bis zu 15 Minuten Ablationszeit insgesamt – zu einem zu tiefen Abtrag kommen. Um das an der hier gewählten Ablationsfläche zu demonstrieren, welche Auswirkungen bzw. welche Bedingungen erfüllt sein müssten, folgendes Beispiel:

Die gewählte Ablationsfläche hat eine Größe von etwa $2,7 \text{ mm}^2$. Mit einer Laserenergie von 355 mJ pro Puls erzeugt man damit eine Fluenz von etwa $13 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Mit maximal 40% Verlusten der Laserpulsenergie durch das Einkoppeln erhalten wir eine maximale Energie pro Puls auf dem Target von 177 mJ. Daraus folgt eine Fluenz von $6,6 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Um nun zum Beispiel $13 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ zu erzeugen, müssten wir die Ablationsfläche auf $1,3 \text{ mm}^2$ verkleinern, was einem Abstand von 63 cm der Linse von der Targetoberfläche entspricht. Dies wiederum würde einen Abtrag des Targets um 3 cm bedeuten. Wie vorher schon beschrieben, werden durch eine kleine Abtragsfläche, trotz eines tieferen Abtrags, weniger Teilchen ablatiert. Des Weiteren haben die verwendeten Graphit – Targets nur eine Dicke von etwa 5 mm, woraus folgt, dass ein Abtrag von

3 cm nicht möglich ist.

Um somit einen tiefer werdenden Abtrag zu vermeiden, wird der Fokus „über“ die Targetoberfläche gelegt, damit für die Laufzeit der Experimente stets ein gleichmäßiger Abtrag gewährleistet ist, wenn der Laser in einer Relativbewegung über dem Target gehalten wird. Welche Relativbewegung zwischen Laserstahl und Target ausgeführt werden muss, wird in den folgenden Kapiteln näher untersucht.

3.3 Laserstrahlprofil

Theoretisch wird bei einem Excimer-Laserstrahl ein Top-Head-Strahlprofil angenommen, das heißt, am Rand ist die Energie am geringsten und in der Mitte weißt es eine annähernd rechteckige hohe Energieverteilung auf. Um dies für den in der Diplomarbeit zur Ablation verwendeten Laserstrahl zu untersuchen, wurde der Abtrag des Targetmaterials durch den Laserstrahl untersucht. Hierfür wurden auf eine Stelle des Graphit Targets 150 Pulse abgegeben und der entstandene Materialabtrag mit Hilfe des Oberflächenprofilometers abgerastert worden. Dabei wurden anhand eines festgelegten Rasters die Ablationstiefe aufgenommen und tabellarisch erfasst. Folgendes Diagramm zeigt die grafische Darstellung des entstandenen Materialabtragsfelckes:

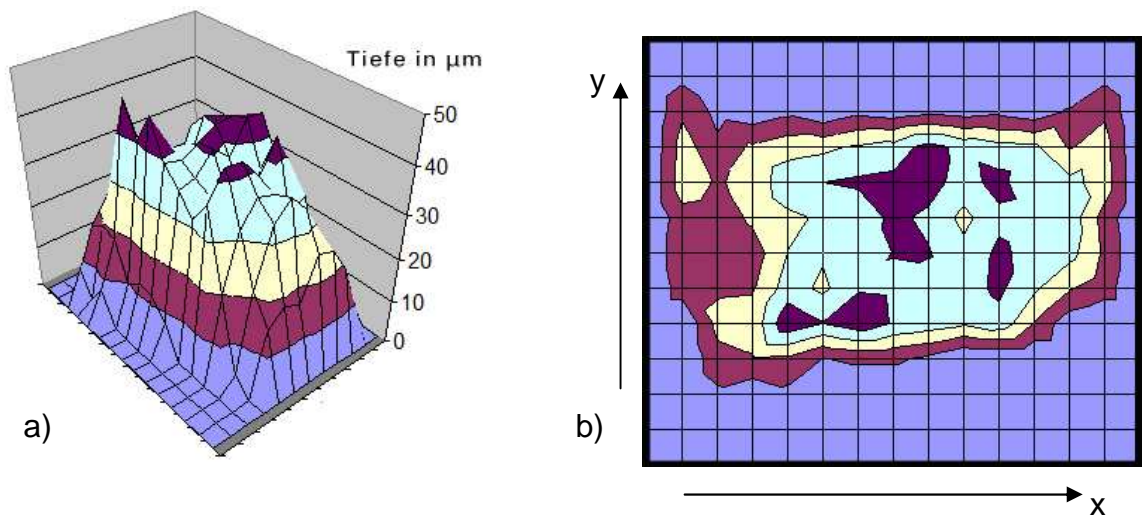


Abbildung 32: Diagrammdarstellung des Ablationsprofils in a) 3D-Darstellung und b) in der Draufsicht.

Parameter:

$$E_P \text{ (innen)} = \text{mJ}$$

$$A = 2,7 \text{ mm}^2$$

$$H_0 = 11,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$$

$$f_P = 10\text{Hz}$$

$$\text{Pulsanzahl} = 150$$

$$\alpha = 45^\circ$$

Der Einfallswinkel des Laserstrahls senkrecht zur Targetoberfläche ist α .

Aus dem Abtragsprofil lassen sich Rückschlüsse auf das Strahlprofil ziehen, da das Abtragsprofil annähernd ein Abbild des Strahlprofils ist. Allerdings handelt es sich nicht um eine 1:1 Abbildung, da bei der Ablation noch andere Prozesse

wie Abplatzen, Redeposition von Material sowie Sputtern durch die Plasmabil-
dung eine Rolle spielen. Redeposition bezeichnet das sich wieder Anlagern von
ablatierten Teilchen auf dem Target, welches durch das Plasma und den damit
verbundenen Stößen der Teilchen untereinander verursacht wird. Wie erwartet
zeigt das Profil eine annähernde Rechteckform sowie Top-Head-Form. Aller-
dings lassen sich vor allem in den Randgebieten Inhomogenitäten der Energie-
verteilung feststellen. Betrachtet man die Verteilung über die Breite gesehen,
so erkennt man eine gaußähnliche Verteilung. Über die Länge betrachtet ist
die Energieverteilung annähernd homogen und ist über einen längeren Bereich
auf etwa gleichem Energieniveau.

Für spätere Experimente bedeutet dies, dass zunächst geklärt werden muss,
in welcher Art sich dieses Strahlprofil auf die Ablationsverteilung der ablatier-
ten Teilchen auf dem Substrat auswirkt. Das heißt wie sieht die Ablationsver-
teilung auf dem Substrat aus, wenn ein stehender Strahl angenommen wird.
Welche Relativbewegung zwischen Laserstrahl und Target und zwischen Sub-
strat und Target muss ausgeführt werden, damit eine homogene Beschichtung
erreicht wird. Dies soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

3.4 Ablationsverteilung

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben ist es wichtig, genaue
Kenntnis über die Art und Weise der Ablation zu besitzen, damit die ge-
wünschten ta-C – Schichten mit optimalen Parametern erzeugt werden
können. Nun ist es neben der Kenntnis über das Laserabtragsprofil auf dem
Graphittarget ebenso wichtig zu wissen, in welcher Art und Weise sich die Teil-
chen auf dem Substrat niederschlagen und wie die exakte Schichtdicken- und
damit die Ablationsverteilung aussieht. Denn daraus lassen sich Rückschlüsse
darauf ziehen, in welcher Relativbewegung das Substrat zum Target und damit
verbunden dem Laserstrahl zu halten ist.

Grundmerkmal der Laserpulsabscheidung von festen Körpern ist die stark ge-
richtete Bewegung mit hohen kinetischen Energien der ablatierten Teil-
chen[41]. Wie in Kapitel 3.1. beschrieben, breiten sich die ablatierten Teilchen
abhängig vom Ablationswinkel ϕ und nach einer Material- und Fluenzabhä-
ngigen Verteilungsfunktion aus. In der Literatur wird allgemein von einer Kosi-

nusverteilung höherer Ordnung ausgegangen. Dabei wird die Verteilung jeweils parallel und senkrecht zur Einfallsebene des Laserstrahls betrachtet[41]. Für die Untersuchung der Ablationsverteilung der Graphitteilchen wurden ebene Siliziumwafer, mit der Orientierung 100, beschichtet. Dabei wurde weder das Substrat noch der Laserstrahl bewegt. Folgende Parameter wurden für die Beschichtung verwendet:

$$H = 11,1 \frac{J}{cm^2} \qquad \lambda = 248 \text{ nm} \qquad f = 20 \text{ Hz}$$

$$t = 300 \text{ s (Pulsanzahl 6000)} \quad A_F = 2,75 \text{ mm}^2 (2,72 \text{ mm} \times 1,01 \text{ mm})$$

Die Versuche zeigten, dass sich keine rotationssymmetrische Schichtdickenverteilung ausbildete. Es zeigte sich eher eine elliptische Verteilung, die dem Seitenlängenverhältnis des Laserstrahls zu Grunde liegt. Das Verhältnis zwischen Länge und Breite beträgt hier – mit den Abmessungen der Länge von 2,72 mm und der Breite von 1,01 mm – etwa 3:1, bzw. etwas kleiner als 3:1. Würde es 2:1 sein, so würde sich eine rotationssymmetrische Verteilung auf dem Substrat zeigen[13].

Zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung auf dem Substrat wurde vor der Beschichtung ein Viertel des Siliziumwafers mit einer Blende abgedeckt, um eine Schichtkante zu erzeugen. Mit Hilfe dieser Schichtkante konnte nach der Beschichtung in definierten Abständen die Schichtdicke mittels Oberflächenprofilometer gemessen werden. Da es sich um eine elliptische Schichtdickenverteilung handelt, musste dieser Messvorgang für die längere und die kürzere Seite der Verteilung vorgenommen werden, um den radialen Schichtdickenverlauf zu ermitteln. Als „kurze“ Seite soll hier die Seite der Ellipse gelten, die den geringsten Abstand vom Beschichtungsmaximum hat. Als „lange“ Seite entsprechend die Seite, welche den maximal größten Abstand zum Beschichtungsmaximum besitzt. Alle ermittelten Punkte wurden dann in Abhängigkeit der Entfernung vom Schichtdickenmaximum in ein Diagramm eingetragen. Anschließend konnte mit folgender Formel die theoretische Verteilungsfunktion simuliert und mit den praktisch ermittelten Werten verglichen werden. Zur Simulation der Formel wurde das Programm EulerMathT[42] verwendet.

$$d(r) = d_0 \cdot \cos\left(\arctan\left(\frac{r}{l}\right)\right)^a \qquad (3.4.1)[13]$$

Dabei ist d_0 die Schichtdicke im Zentrum, r der Abstand vom Beschichtungszentrum, l der Abstand der Targetoberfläche zur Substratoberfläche und a die

Ordnung der Verteilungsfunktion. Für die hier durchgeführten Versuche war l stets 7 cm. Die Größen r und d_0 konnten jeweils nach der Beschichtung bestimmt werden. Die Ordnung a der Verteilungsfunktion musste mittels einer Simulation dieser theoretischen Kurve mit Hilfe von EulerMathT bestimmt werden. In der Literatur werden für a Werte von 2 bis 20 angegeben. Innerhalb dieser Parameter wurden theoretische Kurven für die Verteilungsfunktionen erzeugt und mit den Messkurven verglichen.

Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, decken sich die gemessenen Werte der „kurzen“ Seite in etwa mit der simulierten Kurve einer Kosinusverteilung 15. Ordnung. Bei der Verteilung über die „längere“ Seite ist es nicht ganz so eindeutig zu beurteilen, welcher theoretischen Kurve die gemessenen Werte folgen. Zu Beginn folgen die Werte einer Kosinusverteilung der 15. Ordnung. Dann schwanken sie um eine Kosinusverteilung der 10. und 7. Ordnung. Zu bemerken ist ebenfalls der sprunghafte Anstieg der Schichtdicke von Messpunkt 6 zu Messpunkt 7. Dies könnte damit erklärt werden, dass sich hier vermutlich vermehrt eine graphitartige Schicht gebildet hat, die dicker ist, als die diamantartige ta-C – Schicht. Vermutlich ist dies bedingt durch den Winkel und die Energie der Teilchen, die in diesem Bereich auftreffen. Die starken Abweichungen der Messwerte von den theoretischen Kurven kann damit erklärt werden, dass auf Grund der geringen Schichtdicken – maximal 100 nm – Messungenauigkeiten durch das Messgerät entstehen. Hierbei vergrößern sich die Abweichungen und Schwankungen um einen Wert, je dünner die Schicht wird.

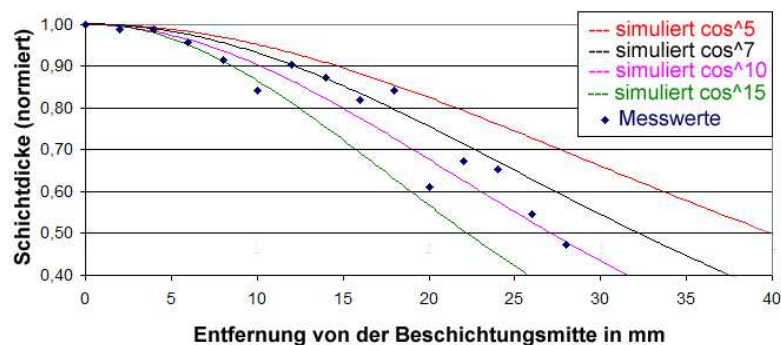


Abbildung 33: Vergleich der über die "längere" Seite gemessenen Schichtdickenverteilung mit simulierten Kosinusverteilungen verschiedener Ordnungen.

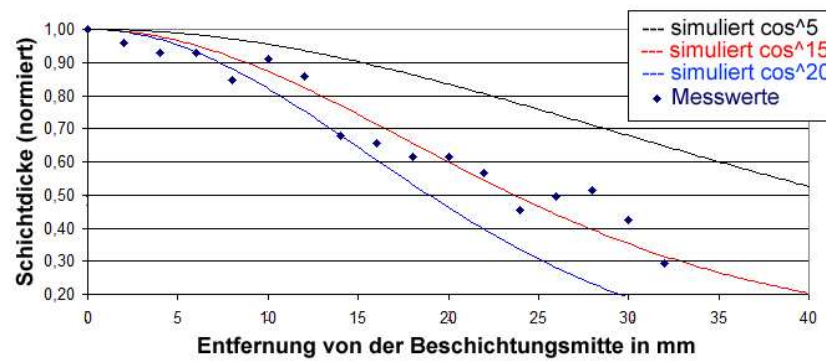


Abbildung 34: Vergleich der über die "kürzere" Seite gemessenen Schichtdickenverteilung mit simulierten Kosinusverteilungen verschiedener Ordnungen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass sich die Schichtdicke ausgehend von einem Beschichtungsmaximum/-zentrum radial nach außen verringert. Dies geschieht aber auf Grund der elliptischen Form der Ablationsverteilung, abhängig von der Richtung, unterschiedlich stark.

Da nun die Verteilung der Teilchen bzw. die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat bekannt ist, kann daraus auf eine Relativbewegung zwischen Substrat und Target geschlossen werden. Das Substrat, welches beschichtet werden soll, müsste eine Spiralbahn ausführen, damit es gleichmäßig beschichtet werden kann. Aufgrund der anlagentechnischen Gegebenheiten ist eine Spiralbahn des Substrates allerdings nicht möglich und es folgt daraus, dass der Laserstrahl spiralbahnförmig über das Target geführt werden muss. Inwieweit diese Form der Relativbewegung auch auf die Ablation von Bor und Silber für die später folgenden Dotierungsversuche anwendbar ist, wird im nachfolgenden Kapitel näher erläutert.

3.5 Vergleich des Ablationsverhaltens verschiedener Materialien

Für die später folgenden Experimente mit den unterschiedlichen Dotierungsmaterialien Bor und Silber, ist es wichtig ihr Ablationsverhalten genau zu kennen. Das heißt vor allem zu untersuchen, wie viel Bor- und Silberteilchen pro Puls ablatiert werden und wie viel Teilchen am Substrat ankommen. Daraus lassen sich dann Rückschlüsse darauf ziehen, wie lange und mit welcher Laserpulsenergie das Dotierungsmaterial ablatiert werden muss, um das gewünschte Dotierungsverhältnis zu erzeugen.

Für die späteren Dotierungsversuche wurden Silber und Bor ausgewählt. Beide Targets lagen in fester Form vor und ihr Ablationsverhalten wurde in folgender Weise untersucht:

Zunächst wurde eine bestimmte Anzahl an Pulsen auf ein und die Selbe Stelle des Targets abgegeben und anschließend mit dem Digitalmikroskop und dem Oberflächenprofilometer, wie im vorhergehenden Kapitel zum Ablationsverhalten von Graphit bereits beschrieben, ausgemessen. Daraus wurden die ablatierten Teilchen pro Puls mit der Formel (5.2.1) berechnet.

Zunächst wurde für beide Materialien eine Fluenz von $12 \frac{J}{cm^2}$ verwendet, um ihr Ablationsverhalten vergleichen zu können. Die Werte für die Graphitablation wurden aus dem Kapitel 3.2. entnommen. In der folgenden Tabelle sind die errechneten Werte und die Vergleichswerte für Graphit eingetragen:

Tabelle 7: Ablatierte Teilchenzahl

	Silber (150 Pulse)	Bor (10 Pulse)	Graphit (150 Pulse)
N/Puls	$2,49 \cdot 10^{17}$	$5,99 \cdot 10^{17}$	$1,83 \cdot 10^{17}$

Daraus ist erkennbar, dass etwa doppelt so viel Silber- und etwa vier Mal so viel Bor-Teilchen wie Graphitteilchen pro Puls ablatiert werden. Vergleicht man die Tiefen der Ablationsflecken, so erreicht der Ablationsfleck bei Bor schon nach wenigen Pulsen bei Laserpulsenergien von 300 mJ im Rezipienten Tiefen von einigen 10 Mikrometern. Hingegen Graphit und Silber zeigen bei gleichen Energien eine geringere Abtragstiefe. Aus diesen Fakten lassen sich erste Rückschlüsse auf das spätere Vorgehen für die Dotierungsversuche ziehen: für Bor werden wesentlich weniger Pulse benötigt, als für die gleiche Teilchenanzahl an Silber- oder Graphitteilchen; Bor kann unter geringerer Laserpulsenergie abgeschieden werden, um einen gleichmäßigeren Abtrag des Targets zu erzielen, dabei bildet sich bei Silber eine breite, hellgrüne Plasmafackel ohne

Funkenflug und bei Bor eine vergleichsweise schmalere, orangerote Plasmafackel aus, welche sehr starken Funkenflug aufweist.



Abbildung 35: Digitalmikroskopaufnahme des Ablationsflecks auf dem Silbertarget. Verwendete Fluenz hierbei: 12 J/cm². Abstand Linse zur Targetoberfläche: 66 cm.

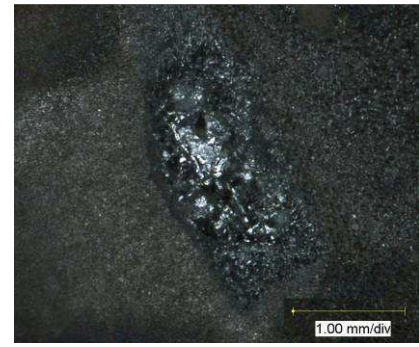


Abbildung 36: Digitalmikroskopaufnahme des Ablationsflecks auf dem Bortarget. Verwendete Fluenz hierbei: 12 J/cm². Abstand Linse zur Targetoberfläche: 66 cm.

Um nun genaue Kenntnis darüber zu erlangen, wie sich die Teilchen auf einem Substrat anlagern und in welchem Verhältnis sich ablatierte zu auf dem Substrat angelagerte Teilchen befinden, folgte eine weitere Versuchsreihe. Das Substrat wurde dabei in einem senkrechten Abstand von 7 cm über dem zu ablatierenden Target angebracht. Dazu wurden Silizium Plättchen, mit der Orientierung 111, je mit Silber oder Bor beschichtet und daraus errechnet, wie viel Teilchen sich tatsächlich am Substrat anlagern. Dazu wurde jeweils 5 min bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar bei gleichen Pulswiederhol frequenzen und Laserpulsenergien ablatiert und anschließend die Fläche vermessen und die Schichtdicke bestimmt.

Tabelle 8: Parameter der Bor- und Silberablation

	Bor	Silber
Pulswiederhol frequenz / Hz	20	20
Laserpulsenergie / J/cm²	11,6	11,6

Daraus ergaben sich folgende Teilchen, die auf dem Substrat kondensiert sind, pro Puls:

Tabelle 9: Anzahl der Bor- und Silberteilchen

	Silber	Bor	Graphit
N/Puls auf dem Substrat	$2,78 \cdot 10^{14}$	$7,02 \cdot 10^{14}$	$3,04 \cdot 10^{14}$
N/Puls vom Target ablatiert	$2,49 \cdot 10^{17}$	$5,99 \cdot 10^{17}$	$1,83 \cdot 10^{17}$

Wie aus diesen Werten zu erkennen ist, kommen wesentlich weniger – um 3 Größenordnungen weniger – Silberteilchen am Substrat an, als eigentlich ablatiert worden. Während der Ablation von Silber wurde eine breite Plasmafackel beobachtet, welche darauf schließen lässt, dass sehr viele Teilchen nicht direkt zum Substrat hin beschleunigt werden, sondern sich in andere Richtungen wegbewegen. Dies könnte die Differenz von ablatierten zu auf dem Substrat kondensierten Teilchen erklären. Aufschluss über die tatsächliche Ablationsverteilung könnte hier eine Untersuchung wie in Kapitel 3.4. geben.

Bei der Ablation von Bor ist ebenfalls eine sehr große Differenz von ablatierten zu auf der Schicht kondensierten Teilchen zu beobachten. Während der Ablation wurde ein starker Funkenflug beobachtet, welcher entweder auf Verunreinigungen des Targets oder eine zu hohe Fluenz des Laserstrahls schließen lässt. Der Funkenflug könnte ebenfalls daraus resultieren, dass nicht nur einzelne Atome sondern auch ganze Cluster mit hoher kinetischer Energie ablatiert werden. Die große Differenz zwischen den ablatierten und auf der Schicht kondensierten Teilchen kann also auch damit erklärt werden, dass die Teilchen aufgrund von zu hoher kinetischer Energie nicht am Substrat kondensieren, sondern wieder reflektiert werden. Somit trägt nur ein geringer Teil der ablatierten Teilchen zum Schichtwachstum bei. Die Plasmafackel ist, wie oben schon erwähnt, im Vergleich zur Plasmafackel bei der Ablation von Silber, wesentlich kleiner und in ihrem Durchmesser schmaler.

Hierzu wurde wie in Kapitel 3.4. ein Experiment zur Ablationsverteilung durchgeführt, wobei die Fluenz wesentlich verringert wurde, um den Funkenflug so gering wie möglich zu halten. Gleiches wurde ebenfalls noch für Silber durchgeführt um hier einen Beweis für den Zusammenhang zwischen der breiten Plasmafackel und der geringen Anzahl der auf dem Substrat kondensierten Teilchen zu finden. Für Silber und Bor wurden dabei die Fluenzen verwendet, die auch später in den Dotierungsversuchen verwendet wurden; siehe folgende verwendete Parameter für die Versuche:

$$H_{0,\text{Bor}} = 6 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \quad H_{0,\text{Silber}} = 16 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \quad f_{\text{Bor, Silber}} = 20 \text{ Hz}$$

$$t_{\text{Bor, Silber}} = 600 \text{ s} \quad A_{\text{Abl,Silber}} = 2 \text{ mm}^2 \quad A_{\text{Alb,Bor}} = 3 \text{ mm}^2$$

Zum Vergleich der Ablationsverteilungen wurde hier auch wieder die Schichtdickenverteilung von Graphit aus dem Kapitel 3.4. eingefügt:

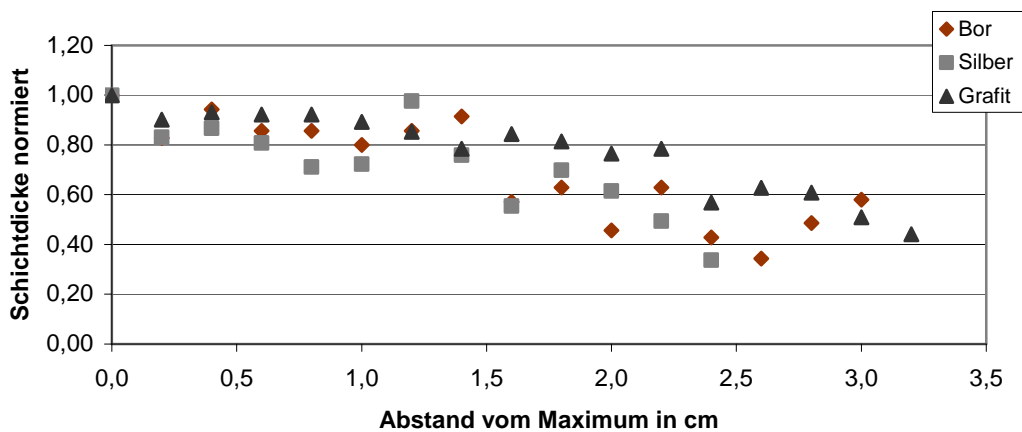


Abbildung 37: Diagramm zur Schichtdickenverteilung von Bor und Silber im Vergleich mit Graphit. Gemessen wurde hier über die "kurze" Seite.

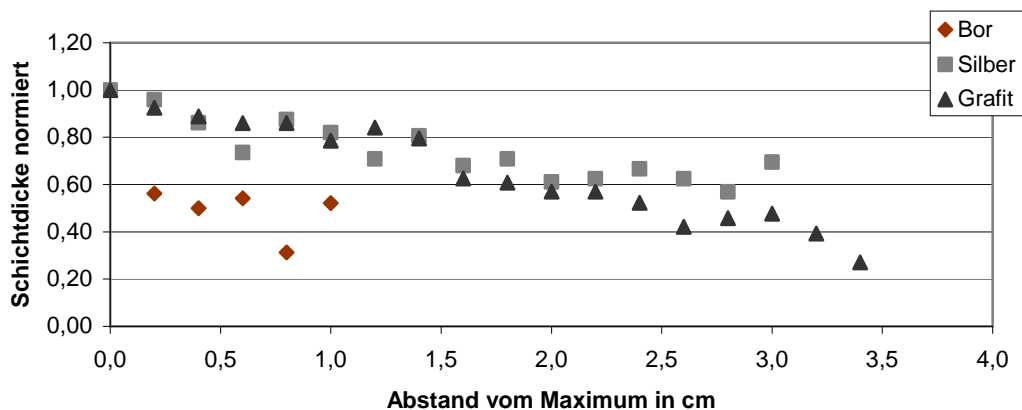


Abbildung 38: Diagramm zur Schichtdickenverteilung von Bor und Silber im Vergleich mit Graphit. Gemessen wurde hier über die "lange" Seite.

Die Indizierung für die „kurze“ und die „lange“ Seite ist hier die gleiche wie in Kapitel 3.4.. Auch hier resultieren die starken Schwankungen der Messwerte möglicherweise aus den Messungenauigkeiten durch das Messgerät. Diese sind hier bei Bor besonders deutlich gewesen, da es sich um sehr geringe Schichtdicken mit dazu im Verhältnis großen Rauheiten handelte. Eine solche Messung und Auswertung müsste mit wesentlich dickeren Schichtdicken von mehr als 200 nm im Beschichtungszentrum wiederholt werden. Problem dabei ist, dass, wenn der Laser an einer Stelle des Targets gehalten werden muss, ein sehr tiefer Abtrag entsteht, welcher eventuell die Ablationsrichtung der herausgelösten Teilchen beeinflussen könnte. Abhilfe dafür könnte eine mehrstufige Ablation schaffen, indem erst an einer Stelle für eine bestimmte Zeit ablatiert wird, danach die Ablation kurz unterbrochen wird und das Target an

eine andere Position gerückt wird. So, dass in etwa ein gleichmäßiger Abtrag des Targets gewährleistet wird, ohne dass der Laserstrahl dabei seine Position verändert. Nur so kann eine genaue Aussage der Ablationsverteilung mit Hilfe der Schichtdickenverteilung getroffen werden. Für die hier durchgeführten Ablationsversuche für Bor und Silber wurde jeweils nur ein mal die Targetposition verändert wurde, um die Abtragstiefe an einer Position so gering wie möglich zu halten.

Die Messkurven zeigen, dass die Borschicht eine sehr schmale elliptische Verteilung aufweist. Im Vergleich zur Silberschicht, welche eine breite elliptische Verteilung besitzt. Dies resultiert, wie schon im Kapitel 3.4. beschrieben aus dem Verhältnis der Breite und Länge der Abtragsfläche bzw. des Laserstrahlquerschnittes. Für Bor beträgt demzufolge das Breite-Längen-Verhältnis 1:3. Für Silber wurde ein Breite-Längen-Verhältnis von 1:2 ermittelt, was im Widerspruch zu der Aussage steht, dass eine rotationssymmetrische Schichtdickenverteilung ein Breite-Längen-Verhältnis von 1:2 bedingt. Ursachen dafür können wieder die Messungenauigkeiten durch die geringe Schichtdicke sein.

Der Vergleich mit Graphit zeigt allerdings, dass Silber zwar eine breitere Plasmafackel besitzt, dennoch aber eine annähernd gleiche Schichtdickenverteilung aufweist. Das heißt, dass die breite Plasmafackel, die bei der Silberablation entsteht, die Schichtdickenverteilung nicht in dem Maße beeinflusst, wie zu erst angenommen. Für Bor wird aus dieser Messung klar, dass das Substrat, welches gleichmäßig beschicht werden soll, sehr exakt über dem Maximum der Verteilung angebracht werden muss. Daraus ergibt sich auch, dass für Bor eine eher elliptische Spiralbahn gefahren werden müsste, da hier die elliptische Ablationsverteilung wesentlich stärker ausgeprägt ist, als für Silber oder Graphit. Aber auch hier kann ein Experiment mit einer wesentlich dickeren Schichtdicke im Beschichtungsmaximum besseren Aufschluss über den tatsächlichen Verlauf geben.

4. Experimentelle Durchführung und Untersuchung der Schichteigenschaften

4.1 Änderung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke

4.1.1 Experimenteller Ablaufplan

Für die Untersuchung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der unterschiedlichen Schichtdicken wurden Stahlsubstrate beschichtet. Dabei wurde zunächst eine 80 nm dicke Wolframcarbid Schicht mittels PLD auf das Substrat gebracht. Diese dient der besseren Haftfestigkeit der später aufgetragenen ta-C – Schicht auf dem Substrat. Um das Abplatzen der Schichten zu verhindern, wurden diese durch einen zweiten Laserstrahl optimal entspannt. Die Schichtdicken der ta-C – Schichten wurden dabei in 1 µm – Schritten von 1 bis 4 µm variiert und dabei jeweils die Härte und Haftfestigkeit, sowie Rauheit und qualitativ der sp³ - Bindungsanteil gemessen. Ebenso wurde die Partikelanzahl der verschiedenen Schichten qualitativ analysiert und ausgewertet.

Folgende Tabelle gibt die verwendeten Parameter wieder:

Tabelle 10: Parameter der PLD und PLS

Ablationsfluenz H_A	11,41 bis 12,3 $\frac{J}{cm^2}$
PLS – Fluenz H_{LPS}	110 $\frac{mJ}{cm^2}$
Ablationsfleck A_A	2,7 mm ²
PLS – Fleck A_{LPS}	2,16 cm ²

4.1.2 Ergebnisse

Optische Auswertung der Proben

Die unter dem Mikroskop ausgewertete Partikulatanzahl ergab, dass mit zunehmender Schichtdicke, die Partikulate in ihrer Zahl steigen. Das lässt sich damit erklären, dass die Partikulate einerseits mit den einzelnen Subschichten mitwachsen. Also bestehende Partikulate aufwachsen und neue Partikulate zusätzlich mit der neuen Subschicht eingebracht werden. Ein weiterer Katalysator für Partikulate in der Schicht ist die Laserenergie des LPS – Lasers. Je höher diese Energie ist, desto mehr Partikulate bilden sich in der Schicht. Dies wurde hier nicht explizit nachgewiesen und untersucht, ist aber aus früheren Experimenten bekannt[50]. Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen den direkten Vergleich zweier unterschiedlich dicker, mit dem Digitalmikroskop aufgenommenen Schichten. Wie man erkennt, ist die Partikulatanzahl bei der 1 μm dicken Schicht wesentlich geringer als bei der 4 μm dicken Schicht.

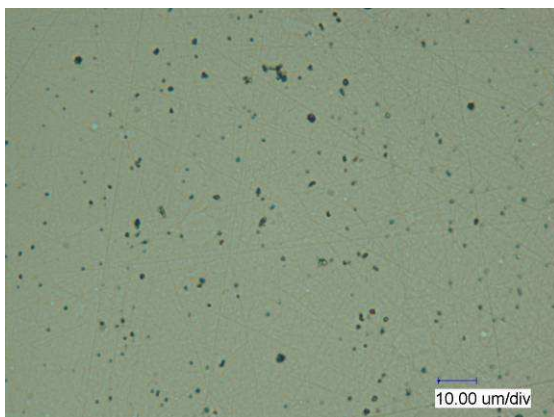


Abbildung 39: Digitalmikroskopaufnahme einer 1 μm dicken taC Schicht. Optimal bei 110 mJ/cm^2 entspannt.

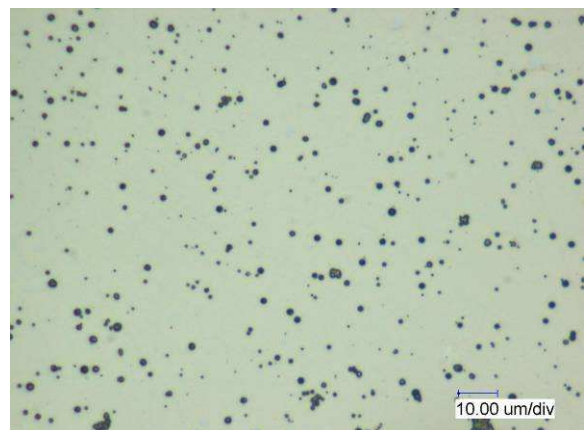


Abbildung 40: Digitalmikroskopaufnahme einer 4 μm dicken taC - Schicht. Optimal bei 110 mJ/cm^2 entspannt.

Untersuchungen mit dem Oberflächenprofilometer

Die ermittelten Rauheiten aller Schichten ergab, dass mit zunehmender Schichtdicke, die Rauheit ebenfalls ansteigt. Folgendes Diagramm zeigt den Verlauf der Rauheit in Abhängigkeit der Schichtdicke. Man erkennt einen annähernd linearen Verlauf. Versuchsreihen mit Schichtdicken zwischen 200 nm und mehr als 4 μm könnten über den tatsächlichen Verlauf Aufschluss geben.

Ursache für die ansteigenden Rauheiten können unter anderem die mit zunehmender Schichtdicke ansteigende Partikelanzahl sein.

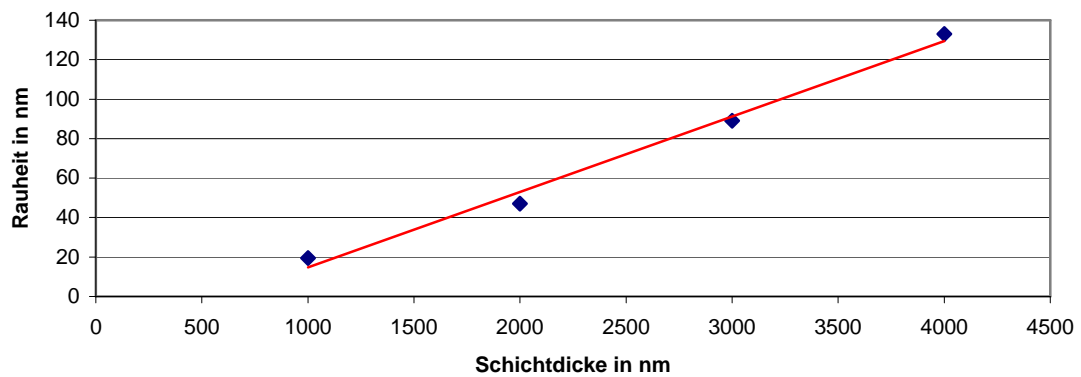


Abbildung 41: Darstellung der Rauheiten in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Haftfestigkeitsuntersuchungen

Mit dem Fotospektrometer konnte qualitativ untersucht werden, ob die Schichten einen höheren sp^3 - oder sp^2 - Bindungsanteil besitzen. Alle erhaltenen Messkurven deuten darauf hin, dass der sp^3 - Bindungsanteil größer ist und es sich somit um diamantartige Schichten handelt.

Um dies genauer zu beweisen, wurde mit dem Ritztest die Haftfestigkeit und Härte der Schichten untersucht. Folgendes Diagramm zeigt die Auswertungen der Ritztest aller 4 unterschiedlicher Schichtdicken.

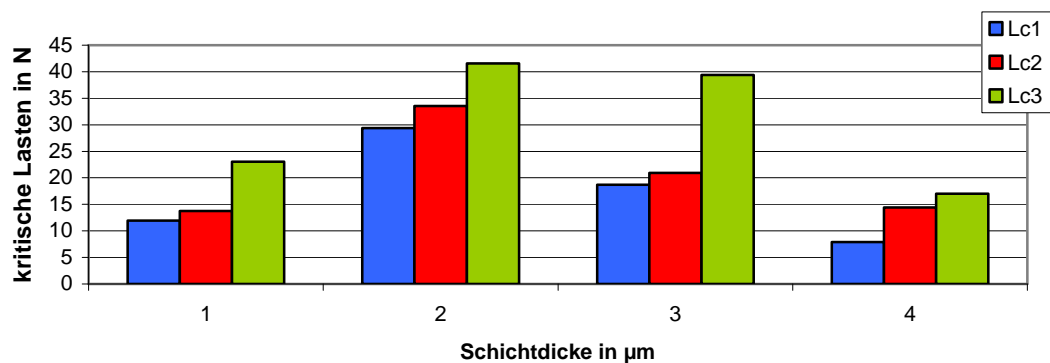


Abbildung 42: Diagramm der kritischen Lasten in Abhängigkeit der Schichtdicken.

Es wurde nach den kritischen Lasten L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} ausgewertet. L_{c3} ist, wie in Kapitel 2.4. beschrieben, die Last, bei der die Schicht komplett versagt und die Indenterspitze bis auf das Grundmaterial gelangt. Wie im Diagramm zu sehen, zeigt die 2 µm dicke Schicht die größte Haftfestigkeit. Alle dickeren und dün-

neren Schichten, zeigen eine geringere Haftfestigkeit. Erklärt werden kann dies damit, dass bei einer höheren Schichtdicke der Anteil an sp^2 - Bindungen zunimmt. Grund dafür sind die in Kapitel 3.1. beschriebenen Probleme mit der Beschichtung des Einkoppelfensters, welche eine Verringerung der eingekoppelten Energie zur Folge haben. Damit werden, wie schon beschrieben, geringere Fluenzen erreicht und die ablatierten Teilchen besitzen demzufolge auch geringere Energien. Dies resultiert dann in graphitischen Schichten, die eine geringere Härte besitzen. Einen höheren Graphit-Anteil bzw. ein größerer sp^2 - Bindungsanteil ließe sich auch an den Mikroskopaufnahmen der Ritzspur feststellen. Denn diese Schichten zeigen eine Art Schmierwirkung, wenn der Indenter über die Oberfläche geführt wird. Zu erkennen ist dies daran, dass die Schicht nicht muschelartig aufplatzt, sondern die Schicht vom Indenter quasi aufgeschoben wird.

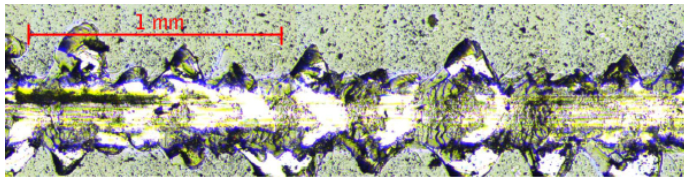


Abbildung 43: Digitalmikroskopische Aufnahme eines Teils der Ritzspur in einer 1 µm - dicken ta-C Schicht.



Abbildung 44: Digitalmikroskopische Aufnahme eines Teils der Ritzspur in einer 4 µm - dicken ta-C - Schicht.

4.2 Schichteigenschaften in Abhängigkeit des Einfallswinkels der ablatierten Teilchen

4.2.1 Experimenteller Ablaufplan

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Schichteigenschaften vom Einfallswinkel der ablatierten Teilchen wurden wieder Stahlsubstrate beschichtet. Diese wurden jeweils unter einem Winkel von 0° , 20° , 40° und 60° normal zur Targetoberfläche angebracht.

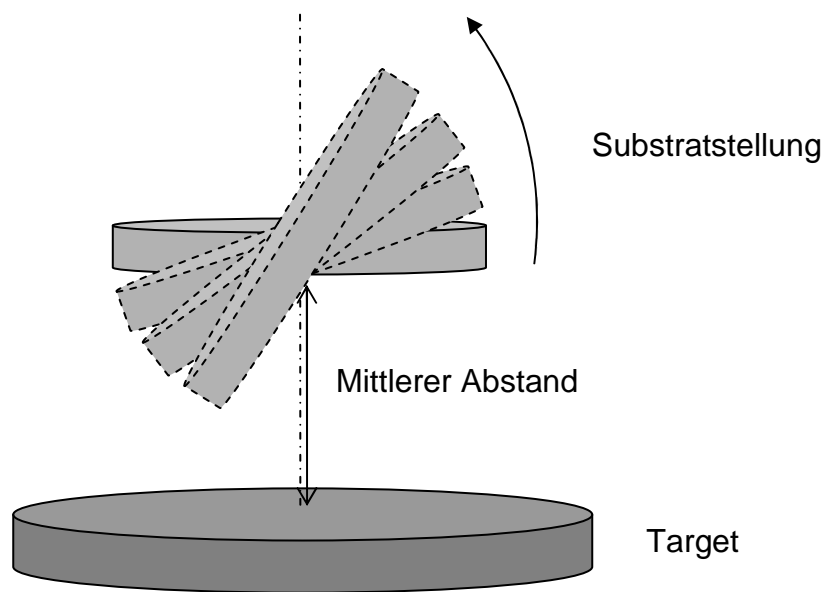


Abbildung 45: Skizze des Versuchsaufbaus mit den verschiedenen Winkeleinstellungen. Der mittlere Abstand wurde von der Mitte des Targets bis zur Mitte des Substrates bestimmt.

Der mittlere Abstand des Substrates zur Targetoberfläche wurde dabei stets konstant gehalten. Durch Rotation des Substrates wurde eine annähernd gleichmäßige Beschichtung des Substrates gewährleistet. Es wurde hier ohne eine Haftschrift gearbeitet, da die genaue Schichtdicke untersucht werden sollte.

Dafür wurde in einer Versuchsreihe die Beschichtungszeit konstant gehalten und in einer zweiten die Beschichtungszeit so angepasst, dass stets eine Schichtdicke von $1,5\ \mu\text{m}$ erreicht wurde. Für alle Versuche wurde die Fluenz der des Ablationslaserstrahls konstant gehalten. Dabei wurde immer ohne Laserpulsspannungsrelaxation gearbeitet.

Weiterhin sollte die Härte, Rauheit sowie die Haftfestigkeit der Schichten in Abhängigkeit der Winkelstellung untersucht und ausgewertet werden. Eine qualitative Analyse der Partikelanzahl wurde ebenfalls durchgeführt.

Folgende Parameter wurden für die Experimente verwendet:

$$H_{0,A} = 12 \frac{J}{cm^2} \qquad A_A = 2,7 \text{ mm}^2 \qquad l = 7,5 \text{ cm}$$

Außerdem wurden die Substrate im Vorfeld mit Alkohol abgezogen und unter Hochvakuum mit einem Ar – Ionenstrahl 1 Minute gereinigt.

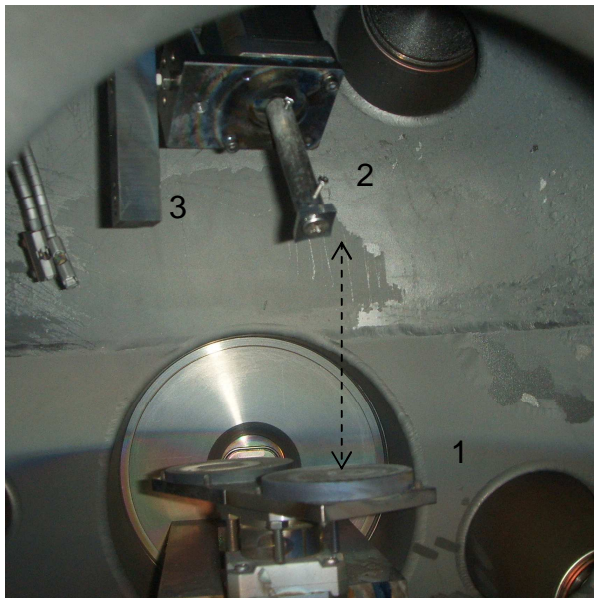


Abbildung 46: Foto des Rezipienteninneren mit Substrathalter in veränderter Winkelstellung. 1 – Targethalter mit 2 Targets, 2 – Substrathalter mit Motor, 3 – Motorhalterung.

4.2.2 Theoretische Betrachtung der Abhängigkeit vom Beschichtungswinkel

Für alle erzeugten Schichten, egal unter welchem Winkel sie abgeschieden worden, gilt, dass sie mindestens $1,5 \mu\text{m}$ dick sein sollten. Dies soll die Vergleichbarkeit der Schichteigenschaften gewährleisten. Unter der Annahme, dass die Schichtdicken mit zunehmendem Beschichtungswinkel abnehmen, muss allerdings eine Methode gefunden werden, um die Schichtdicke definiert herzustellen. Das heißt, es muss ein Berechnungsmodell erstellt werden, welches die Berechnung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungszeit und des Beschichtungswinkel enthält. Ausgehend von der Annahme, dass je steiler der Winkel des Substrates gegenüber der Targetoberfläche ist, desto weniger Teilchen können zum Schichtwachstum beitragen. Dies kann zu einem daraus folgen, dass die Teilchen durch den steilen Winkel und hohe kineti-

sche Energien von der Oberfläche reflektiert werden. Zum anderen wird die projizierte Fläche des Substrates mit steigendem Winkel kleiner; woraus folgt, dass der sich vom Target zum Substrat hin bewegend Teilchenstrom weniger effektiv ausgenutzt werden kann. Dies kann durch eine Erhöhung der Ablationszeit oder der Veränderung der Spiralbahn kompensiert werden. Für die hier folgenden Experimente wurde lediglich die Ablationszeit erhöht.

4.2.3 Ergebnisse

In der ersten Versuchsreihe, in der die Beschichtungszeit für alle Winkeleinstellungen des Substrates konstant gehalten wurden, ergab die Analyse, dass mit steigendem Winkel die Schichtdicke geringer wurde. Besonders deutlich wurde dies bei einem Vergleich zwischen 0° , also paralleler Stellung von Substrat und Targetoberfläche, und 60° . Hier war nur noch etwa ein Drittel der gewünschten Schichtdicke bei gleicher verwendeter Ablationszeit vorhanden. Ursache dafür kann unter anderem der steile Winkel des Substrates sein. Durch diesen Winkel wird es einigen ablatierten Teilchen nicht mehr möglich, an der Substratoberfläche zu kondensieren. Denn durch ihre hohe kinetische Energie werden diese Teilchen quasi wieder reflektiert und können nicht mehr zum Schichtwachstum beitragen. Ebenso kann ein großer Teil des ablatierten Teilchenstroms nicht zur Schichtbildung genutzt werden, da er am Substrat vorbei driftet.

Optische Untersuchung der Proben

Es wurden zudem Analysen mit dem UV/VIS-Spektrometer durchgeführt, um zu prüfen in welchem Maße die Schichten noch diamantartig oder eher graphitisch sind. Die Auswertung ergab, dass die Schichten, die bei 60° abgeschieden wurden, mehr graphitische Eigenschaften aufweisen. Die Schichten, die bei 40° abgeschieden wurden, zeigten jedoch noch diamantartige Eigenschaften. Dies lässt darauf schließen, dass es einen Grenzwinkel zwischen 40° und 60° gibt, der die Bildung von diamantartigen Schichten beschränkt. Im folgenden Diagramm sind die Kurven der Schichtdickenmessung mit dem SPEKORD, welche ebenso qualitativ eine Aussage über den Graphitanteil in den Schichten liefert. Je flacher die Amplituden, desto höher der Graphitanteil in den Schichten.

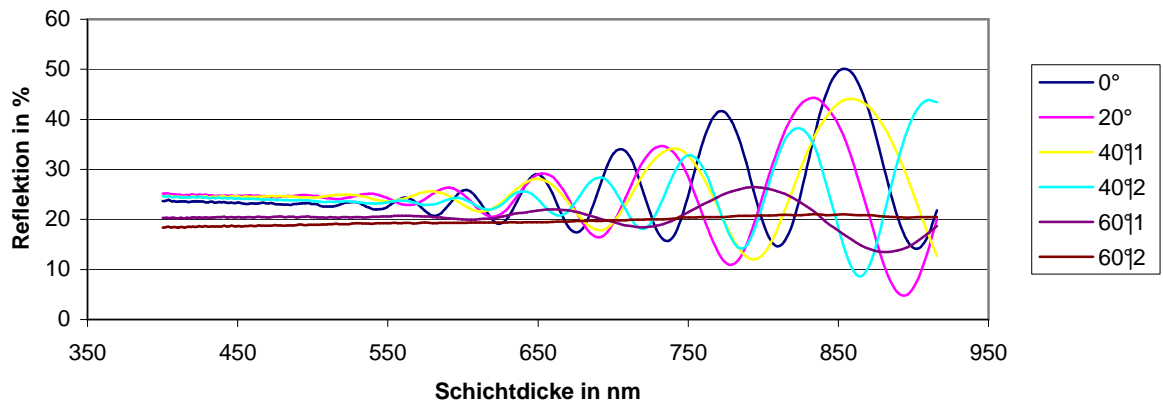


Abbildung 47: Messdiagramm der Schichtdickenmessungen mit dem SPEKORD.

Im Vorfeld wurde theoretisch angenommen, dass die Partikelanzahl in den Schichten mit zunehmendem Einfallswinkel der ablatierten Teilchen erhöht. Da diese Partikulate, bzw. Cluster, welche aus der Targetoberfläche gelöst werden, weniger Energie besitzen als einzelne Teilchen. Die Entstehung der Partikulate rührt daher, dass aufgrund der inhomogenen Fluenzverteilung im Randbereich des Laserstrahls nicht die Bindungen zwischen allen Teilchen aufgespalten werden. Dabei bilden sich größere Cluster, welche bei der explosionsartigen Expansion mit herausgerissen werden[41]. Sie besitzen demzufolge weniger Geschwindigkeit und damit eine geringer kinetische Energie und können so leichter am Substrat kondensieren.

Untersucht wurde diese Theorie mit dem Digitalmikroskop und qualitativ ausgewertet. Es zeigte sich, dass die Partikulate mit zunehmendem Winkel größer und in ihrer Anzahl mehr werden (Abbildung 48, Abbildung 49).

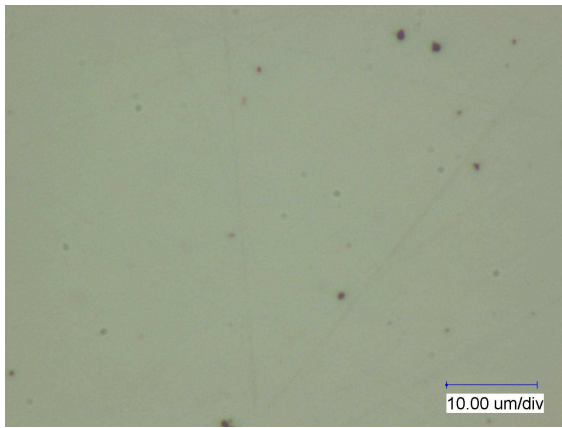


Abbildung 48: Digitalmikroskopaufnahme der Probe vom 25. Juni. Winkel des Substrates zur Targetoberfläche 0°.

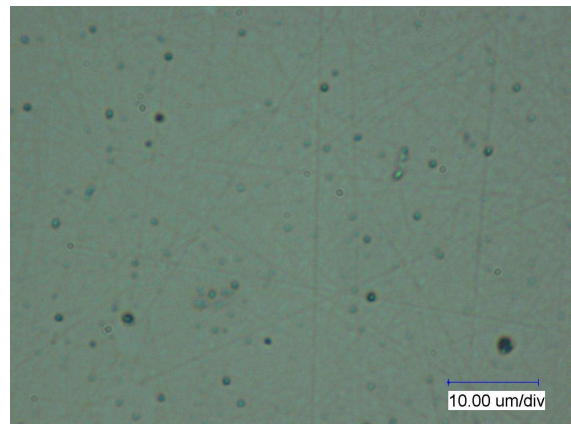


Abbildung 49: Digitalmikroskopaufnahme der Probe vom 7. Juli. Winkel des Substrates zur Targetoberfläche 60°.

Untersuchungen mit dem Oberflächenprofilometer

Eine Veränderung beziehungsweise Erhöhung der Rauheit in Abhängigkeit des Winkels ließ sich nicht feststellen, weder für die Experimente mit der konstanten Beschichtungszeit noch für die mit der konstanten Schichtdicke. Alle Rauheitswerte schwanken geringfügig um einen Wert von 13 nm.

Härte- und Haftfestigkeitsuntersuchungen

Die Haftfestigkeit der Schichten, die mit dem Ritztest analysiert wurden, gaben Aufschluss darüber, dass mit zunehmendem Winkel des Substrates gegenüber der Targetoberfläche die Haftfestigkeit der Schicht am Substrat sinkt. Das heißt, dass die Schichten schon bei geringeren Lasten versagen und aufreißen. Folgendes Diagramm zeigt die Auswertung der Kritischen Lasten der Proben von 0° bis 60°:

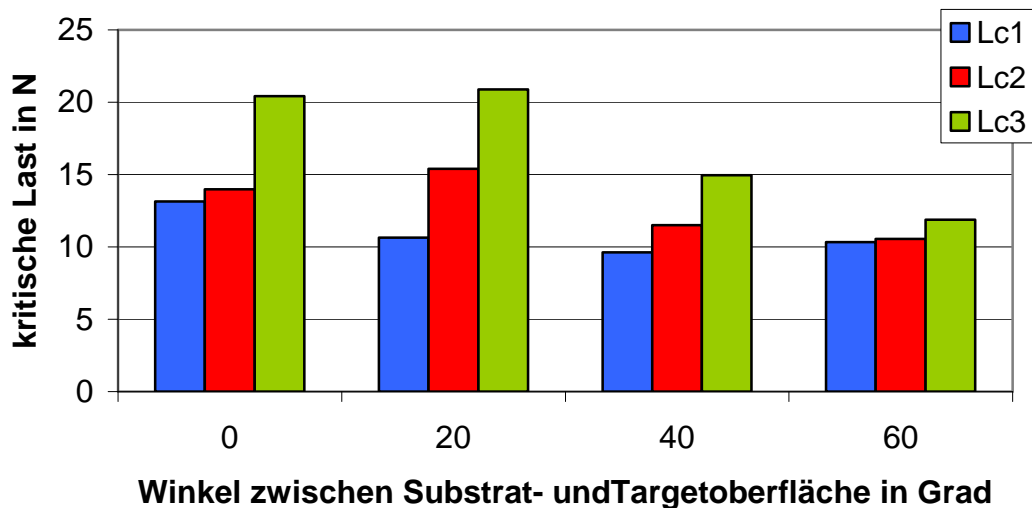


Abbildung 50: Diagramm zur Abhängigkeit des Versagens der Schichten vom Beschichtungswinkel.

Versagen die Schichten bei 0° etwa bei 20 N Last, so reißen die Schichten die bei 60° abgeschieden worden schon bei der Hälfte dieser Last. Einerseits kann das Versagen dieser Schichten auf weniger diamantartige Eigenschaften schließen lassen, welche damit verbunden eine geringere Härte und Haftfestigkeit besitzen. Auf der anderen Seite kann aber auch das Fehlen der Wolframcarbidgehäfts- schicht die Ursache des schnellen Versagens sein. Es zeigt sich jedoch bei der Auswertung der Aufnahmen der Ritzspuren eine eher schmierende Wirkung der Schichten, die bei 60° abgeschieden wurden. Man erkennt die Schmierwirkung an verminderten Rissen und wenige Abplatzungen; die Schicht wird aufgeschoben und über eine gewisse Strecke vom Indenter weiter gezogen, ohne dass sie abplatzt. In den nachfolgenden beiden Abbildungen ist der optische Vergleich zwischen zweier Schichten, welche unter 0° und 60° abgeschieden wurden. Man erkennt deutlich, dass bei der ersten Schicht deutlich mehr Abplatzungen am Rand und innerhalb der Spur auftreten, als bei der zweiten Schicht. Die Abplatzungen und Risse der Schicht lassen darauf schließen, dass es sich hier um eine diamantartigere Schicht handelt, die wesentlich härter – und auch spröder – ist, als die Schicht, die unter 60° abgeschieden wurde.

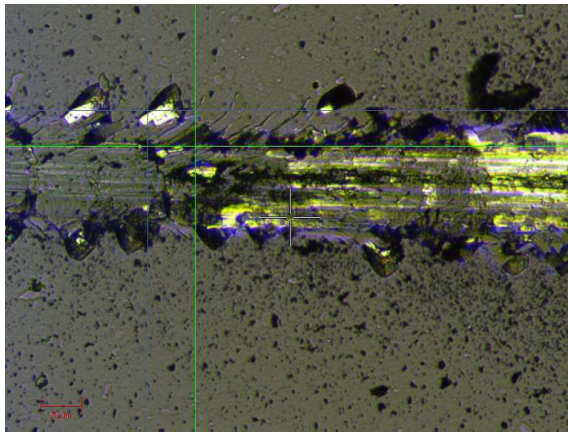


Abbildung 51: Digitalmikroskopische Aufnahme der Ritzspur der Probe vom 25.6.2010, welche unter einem Winkel von 0° beschichtet wurde.

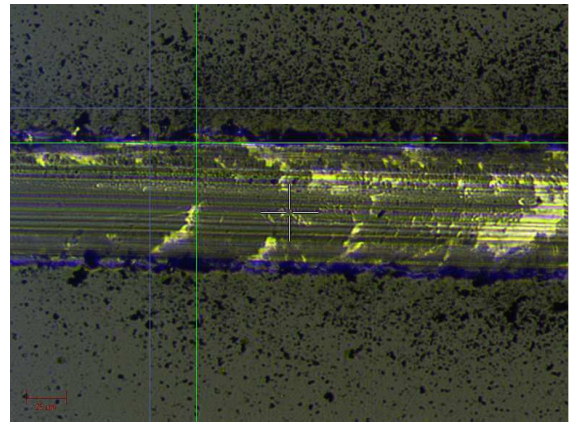


Abbildung 52: Digitalmikroskopische Aufnahme der Ritzspur der Probe vom 7.7.2010, welche unter einem Winkel von 60° beschichtet wurde.

Die Werte für die Härten der Schichten, welche bei 10 mN, 20 mN und 30 mN Eindrucklast ermittelt wurden, lagen, wie in Abbildung 53 zu erkennen im Bereich von 35 GPa bis 45 GPa. Dies lässt auf einen sp^3 - Gehalt von etwa 40% bis 50% schließen[13]. Die Schicht, die bei einem Winkel von 60° abgeschieden wurde, zeigt dagegen eine sehr viel geringere Härte von maximal 20 GPa. Hier beträgt der sp^3 - Gehalt demzufolge nur etwa 25% bis 30%. Das heißt bei dieser Schicht, welche bei 60° abgeschieden wurde, handelt es sich um eine eher graphitische Schicht. Aber selbst bei den anderen Schichten, die unter einem niedrigeren Winkel abgeschieden wurde, kann auf Grund des geringen sp^3 - Bindungsanteils und ausgehend von der Theorie nicht von ta-C - Schichten gesprochen werden[3].

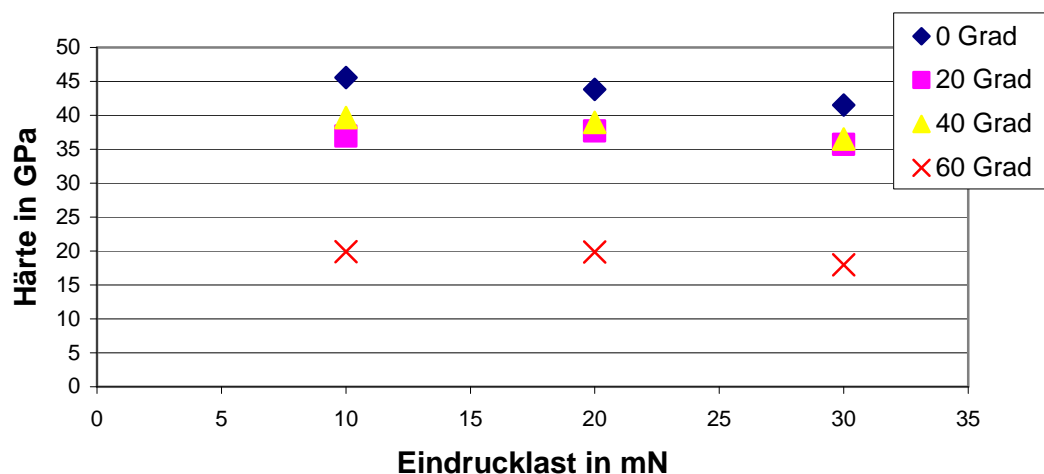


Abbildung 53: Diagramm der Härte in Abhängigkeit der Eindrucklast für Substrate, welche bei unterschiedlichen Beschichtungswinkeln beschichtet wurden.

4.3 Einflüsse der Dotanten und des Dotierungsgrades

4.3.1 Experimenteller Ablaufplan

Für die Untersuchung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit des Dotierungsmaterials und des Dotierungsgrades wurden Siliziumplättchen beschichtet. Zunächst wurde dazu ein Ablaufplan für die Dotierung von ta-C – Schichten mit Silber und Bor erstellt. Dieser Ablaufplan beinhaltete bei welcher Fluenz und bei welcher speziellen Ablationszeit wie viel Prozent Silber oder Bor in die ta-C – Schichten eingebracht wurde. Hierzu wurden die Ergebnisse aus Kapitel 3.5. zur Bestimmung der genauen Zahl der pro Puls ablatierten Teilchen herangezogen. Daraus wurde dann das Verhältnis von ta-C – bzw. Graphitteilchen zu den Silber- bzw. Borteilchen ermittelt um damit ein Verhältnis zu den Ablationszeiten herzustellen. Die Schichtdicken, die dabei erzeugt wurden, sollten nicht mehr als 200 nm betragen. Bei dieser Schichtdicke reißen die Schichten bekanntermaßen durch zu hohe Eigenspannungen noch nicht auf.

Die Schichtdotierung erfolgte nun nach den ermittelten Ablationszeiten für Graphit, Silber und Bor folgendermaßen: Zunächst wurde eine 100 nm dicke ta-C – Schicht auf das Siliziumsubstrat abgeschieden, danach wurde je nach gewünschtem Bor- oder Silberanteil eine bestimmte Anzahl Pulse auf Bor oder Silber abgegeben um definierte Teilchenzahlen zu ablatieren und in die Schicht einzubauen. Danach erfolgte erneut die Ablation einer Subschicht aus ta-C, um Abschließend eine weitere Subschicht aus Silber oder Bor aufzubringen.

Es wurde hier weder mit einer zusätzlichen Haftschrift noch mit der LPS gearbeitet. Denn vorrangig sollten an den erzeugten Schichten untersucht werden, ob und inwieweit die intrinsischen Spannungen reduziert werden. Weiterhin sollte an ihnen untersucht werden, wie und in welcher Form sich die Bor- oder Silberteilchen in den Schichten verteilen. In diesem Zusammenhang auch, ob und in welchem Maße sie Einfluss auf die Rauheit der Schichten haben. Folgende Parameter wurden für alle Experimente verwendet:

Tabelle 11: Parameter zur Bor- und Silberdotierung

	A_A	Ablationsfluenz H_A
Graphit	2,7 mm ²	11 bis 12 $\frac{J}{cm^2}$
Bor	3 mm ²	6 $\frac{J}{cm^2}$
Silber	2 mm ²	15 bis 16 $\frac{J}{cm^2}$

Für die unterschiedlichen Bor- bzw. Silberkonzentrationen in den ta-C – Schichten wurde wie gesagt die Anzahl der benötigten Bor- bzw. Silberteilchen ins Verhältnis zu den vorhandenen Graphitteilchen gesetzt. Folgende Konzentrationen wurden sowohl für die Bordotierten wie auch Silberdotierten ta-C – Schichten verwendet: 0,5 %; 3,5 %; 8,5 %; 15 %; 20 % und 40 %. Mithilfe der bekannten Zahlen der pro Puls ablatierten Bor- und Silberteilchen wurde dann über bestimmte Pulszahlen, welche auf das jeweilige Target abgegeben wurden, das Verhältnis eingestellt. Je mehr Pulse desto höher die Konzentration der Teilchen in der Schicht.

4.3.2 Ergebnisse für die Dotierung mit Bor

Optische Auswertung der Proben

Aus den Untersuchungen zum Ablationsverhalten von Bor ist bekannt, dass es unter einem großen Funkenflug ablatiert wird. Dies ließ auf die Ablation von so genannten Partikulaten schließen, die letztendlich auch in die aufwachsende Schicht auf dem Substrat eingebaut werden. Wie in einem früheren Kapitel bereits beschrieben, wachsen diese Partikulate mit den Schichten quasi mit. Für die erzeugten Schichten mit unterschiedlich hohem Dotierungsgrad von Bor bedeutet dies, dass sich die Partikulatanzahl mit steigendem Boranteil in der ta-C – Schicht ebenfalls erhöhen wird. Zum Vergleich dessen wurden die unter dem Digitalmikroskop untersuchten Schichten mit einem Boranteil von 3,5 %, 20% und 40% herangezogen:

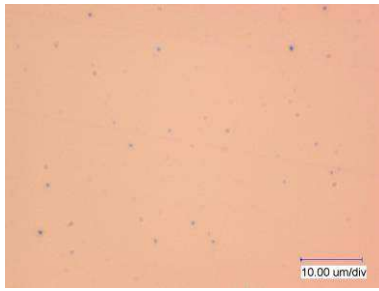


Abbildung 54: Digitalmikroskopaufnahme einer Bordo-tierten ta-C - Schicht mit einem Boranteil von 3,5%.

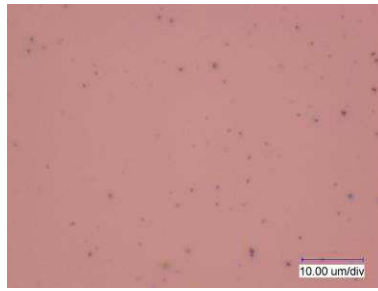


Abbildung 55: Digitalmikroskopaufnahme einer Bordo-tierten ta-C - Schicht mit einem Boranteil von 20%.

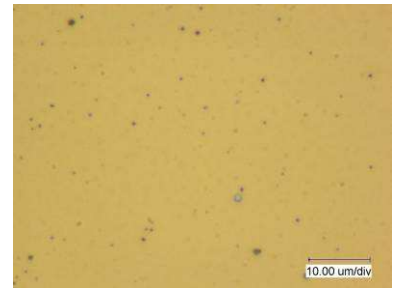


Abbildung 56: Digitalmikroskopaufnahme einer Bordo-tierten ta-C - Schicht mit einem Boranteil von 40%.

Wie in Abbildung 54 bis Abbildung 56 zu erkennen ist, steigt die Anzahl der Partikulate mit dem Boranteil in den jeweiligen ta-C – Schichten.

Untersuchung mit dem Oberflächenprofilometer

Die Rauheiten der Schichten wurden mit dem Oberflächenprofilometer an drei verschiedenen Stellen gemessen und daraus jeweils der Mittelwert ermittelt. Durch die Zunahme der Anzahl der Partikulate in den Schichten mit höherem Boranteil könnte man ebenfalls eine Zunahme der Rauheit der Schichten vermuten. Doch die Untersuchungen zeigten, dass dies nicht der Fall war, zumindest nicht in dem Maße, wie es erwartet wurde.

Wie in Abbildung 57 zu erkennen ist, zeigt sich zwar ein Anstieg der Rauheiten der Schicht. Da es sich hier allerdings um Veränderungen im 1 nm – Bereich bei nur 200 nm dicken Schichten handelt, kann nicht pauschal von einer Erhöhung der Rauheit mit zunehmendem Boranteil gesprochen werden. Hierzu müssten weitere Untersuchungen mit dickeren Schichten und ebenfalls variierenden bzw. ansteigenden Boranteilen in den ta-C – Schichten folgen.

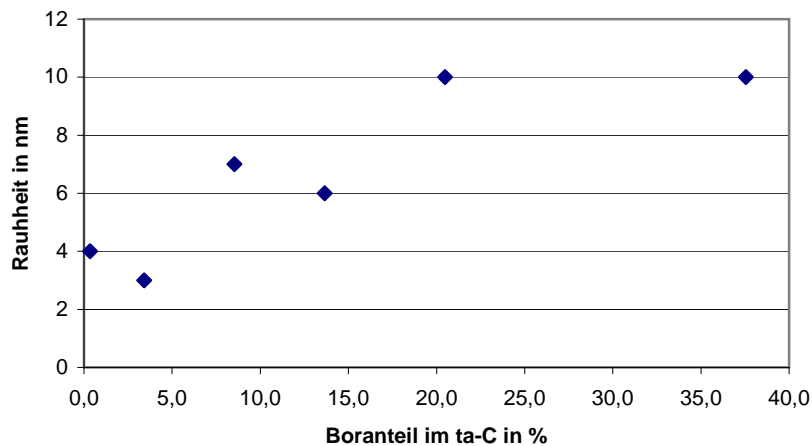


Abbildung 57: Diagramm der Rauheiten der ta-C - Schichten in Abhängigkeit des Boranteils.

Einer der Hauptgründe die ta-C – Schichten mit Bor zu dotieren und dabei den Anteil zu variieren bzw. zu erhöhen war die Verringerung der intrinsischen Spannungen in den Schichten. Es zeigte sich jedoch genau das Gegenteil bei den dotierten Schichten:

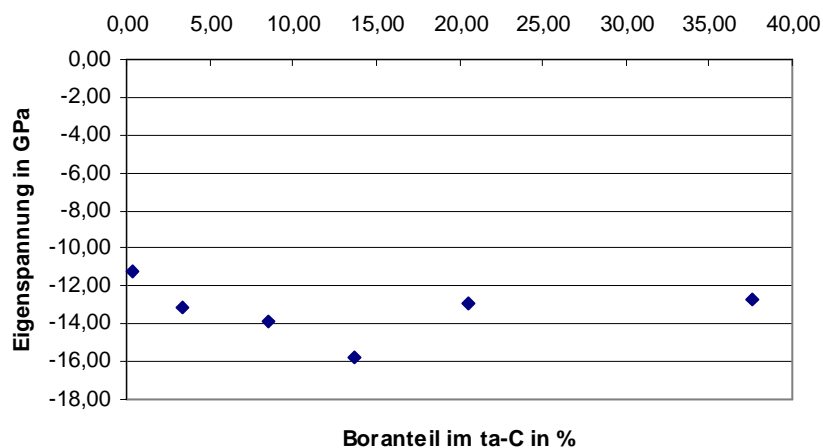


Abbildung 58: Diagramm zur Abhängigkeit der Eigenspannung in den ta-C - Schichten vom Boranteil.

Die Eigenspannung in den Schichten steigt mit zunehmendem Boranteil bis zu einem Anteil von 20% Bor in der ta-C – Schicht. Danach verringert sich die Eigenspannung wieder. Wie in der Literatur angegeben, hängt die Verringe-

nung nicht nur vom Anteil Bor in der ta-C – Schicht ab, sondern auch von der Art und Weise wie er sich in der Schicht verteilt und in welcher Phase er sich niederschlägt. Mangels technischer Möglichkeiten konnte dies hier nicht genauer untersucht und ausgewertet werden. Weitere Untersuchungen mit einer Analyse der Kristallstruktur und der genauen Verteilung des Bors in den ta-C – Schichten können besseren Aufschluss darüber geben. Vor allem muss geklärt werden, warum sich ab einer einem Bestimmten Prozentsatz Bor im ta-C die Eigenspannungen wieder verringern, aber nicht vollständig gelöst werden können.

4.3.3 Ergebnisse für die Dotierung mit Silber

Optische Untersuchungen

Die Untersuchungen mit dem Digitalmikroskop zeigten, dass sich die Partikelanzahl in den unterschiedlich stark dotierten Schichten kaum erhöhten. Im Vergleich zu den mit Bor dotierten ta-C – Schichten zeigt sich hier nur ein minimaler Anstieg der Anzahl der Partikulate in den ta-C – Schichten. Da es bei der Ablation von Silber kaum einen Funkenflug zu beobachten gab, ließ dies schon darauf schließen, dass die Partikelanzahl durch die Ablation von Silber nicht erhöht wird. Im Unterschied zu den mit Bor dotierten ta-C – Schichten zeigte sich aber, dass sich mit steigendem Dotierungsgrad größere Partikulate bildeten, die in Form von runden, glänzenden Punkten in den Aufnahmen zu erkennen waren.

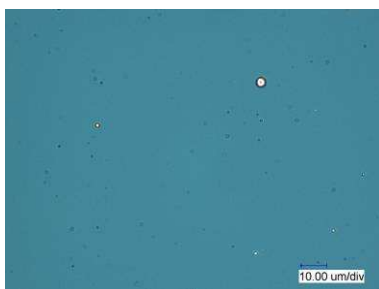


Abbildung 59: Digitalmikroskopaufnahme einer Silberdotierten ta-C - Schicht mit einem Silberanteil von 3,5%.

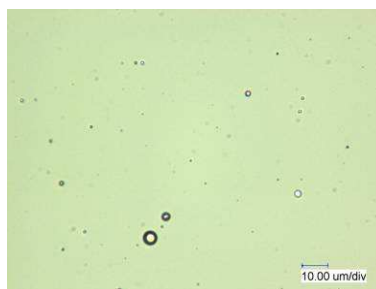


Abbildung 60: Digitalmikroskopaufnahme einer Silberdotierten ta-C - Schicht mit einem Silberanteil von 20%.

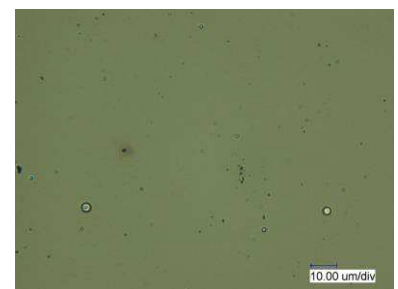


Abbildung 61: Digitalmikroskopaufnahme einer Silberdotierten ta-C - Schicht mit einem Silberanteil von 40%.

Untersuchung mit dem Oberflächenprofilometer

Auch hier ist keine Zunahme oder Abnahme der Rauheit in Abhängigkeit des Silberanteils in den ta-C – Schichten erkennbar:

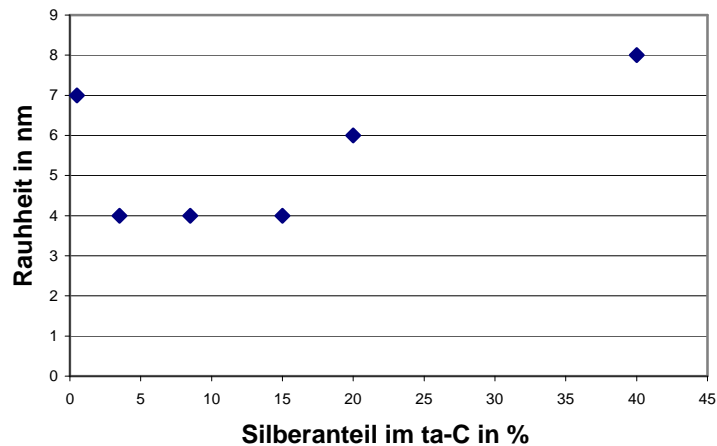


Abbildung 62: Diagramm zur Abhängigkeit der Rauheit vom Silberdotierungsgrad in den ta-C - Schichten.

Auch hier bewegen sich die Änderungen im 1 nm – Bereich und somit kann auch hier nicht pauschal gesagt werden, dass es eine Abhängigkeit der Rauheit vom Dotierungsgrad gibt. Hier müssten ebenfalls weitere Untersuchungen mit wesentlich dickeren Schichten erfolgen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Die Messungen der Schichtspannung in den jeweiligen Schichten zeigten, dass mit steigendem Silberanteil die Spannung reduziert werden kann. Dies allerdings nur bis zu einer Schichtspannung von -10 GPa. In der Literatur wurde auch hier beschrieben, dass die Verringerung der Eigenspannung von der Art der Kristallisation und der Art und Weise, wie sich das Silber in der Schicht verteilt abhängt. Auch ist die sehr hohe Dotierung mit Silber von über 10 % dafür verantwortlich, dass sich mehr sp^2 - Bindungen ausbilden und somit mehr graphitische Schichten gebildet werden, welche geringere Schichtspannungen aufweisen[31].

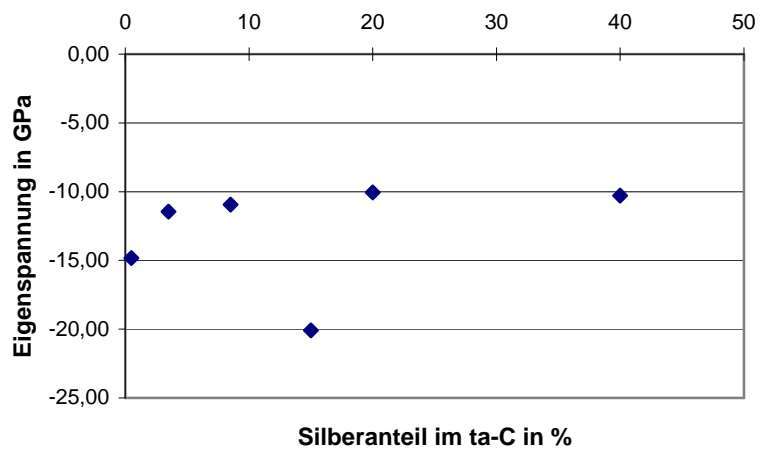


Abbildung 63: Diagramm zur Abhängigkeit der Eigenspannungen der mit Silberdotierten ta-C - Schichten vom Silberanteil.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zu den Grundlagenuntersuchungen

Um einen optimalen Abtrag, mit moderater Abtragsfläche und -tiefe, sowie einer hohen Anzahl an Ablatierten Teilchen zu erreichen, ist ein Abstand der Linse vom Target von 66 cm erforderlich. Dieser gewährleistet einen gleichmäßigen Abtrag der Targetoberfläche, wobei $1,83 \cdot 10^{17}$ Teilchen pro Puls bei einer Fluenz von $11,7 \frac{J}{cm^2}$ ablatiert werden. In einem Abstand von 60 cm bis 66 cm der Linse vom Target werden zwischen $1 \cdot 10^{17}$ und $2 \cdot 10^{17}$ Teilchen pro Puls ablatiert. Dabei wurde eine Schwellfluenz H_G von $2,1 \frac{J}{cm^2}$ und ein Absorptionskoeffizient von $37,2 \cdot 10^3/cm$ gemessen. Der ablatierende Laserstrahl besitzt dabei über die Länge seines Querschnittes eine TopHat- und über die Breite eine gaußförmige Energieverteilung. Dabei erzeugt er bei der Ablation von Graphit eine elliptische Ablationsverteilung. Diese Ablationsverteilung weist in der einen Richtung eine Verteilung 15. Ordnung und in der anderen Richtung keine klar definierte Ordnung auf.

Bei einer Fluenz von $12 \frac{J}{cm^2}$ wurden bei einem Abstand von 66 cm der Linse von der Targetoberfläche $2,45 \cdot 10^{17}$ Teilchen aus einem Silbertarget und $5,99 \cdot 10^{17}$ Teilchen aus einem Bortarget ablatiert. Die dabei erzeugte Ablationsverteilung für die Silberteilchen zeigte eine ähnliche Verteilung wie für Graphit. Für Bor hingegen zeigte sich eine wesentlich schmalere elliptische Verteilung, als für Graphit oder Silber.

5.2 Zur Untersuchung der Eigenschaften von ta-C – Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken

Die bei einer Fluenz von $11,41 \frac{J}{cm^2}$ bis $12,3 \frac{J}{cm^2}$ abgeschiedenen und mit $110 \frac{mJ}{cm^2}$ relaxierten $1 \mu m$ bis $4 \mu m$ dicken Schichten wurden auf ihre Rauheit, Partikulatanzahl, Haftfestigkeit und Härte untersucht.

Mit steigender Schichtdicke zeigten sich mehr und vor allem größere Partikulate in den Schichten. Hervorgerufen wird dies durch das quasi-mitwachsen der Partikulate in den Subschichten. Die Rauheit nimmt mit zunehmender Schichtdicke ebenfalls bis zu einem Wert von 120 nm bei einer Schichtdicke von $4 \mu m$ zu, was ebenfalls durch die erhöhte Anzahl an Partikulaten in den Schichten bedingt ist. Eine verminderte Härte bei dickeren Schichten lässt darauf schließen, dass sich mit zunehmender Schichtdicke mehr graphitische Subschichten bilden, welche eine geringere Härte als ta-C – Schichten aufweisen. Die durchgeführten Ritztests an den unterschiedlich dicken Schichten bestätigt dies. Die Ritzspur der $4 \mu m$ dicken ta-C – Schicht zeigte eine leichte Schmierwirkung zwischen Schicht und Indenter, was auf vermehrt graphitische Eigenschaften der Schicht hindeuten lässt. Schichten mit einer Dicke bis $2 \mu m$ hingegen zeigen sehr hohe Haftfestigkeiten und versagen beim Ritztest bei kritischen Lasten von 35 N bis 40 N .

5.3 Zur Untersuchung der Eigenschaften von ta-C – Schichten in Abhängigkeit des Einfallswinkels der ablatierten Teilchen

Die Schichten wurden bei einer Verkipfung des Substrates normal zum Target um 0° , 20° , 40° und 60° abgeschieden. Dabei betrug der mittlere Abstand zwischen Target und Substrat stets $7,5 \text{ cm}$. Für die Ablation wurde eine Fluenz von $12 \frac{J}{cm^2}$ verwendet.

Bei gleicher Ablationszeit für die Beschichtung der Substrate bei den unterschiedlichen Verkipfungswinkeln zeigte sich, dass je steiler der Winkel zwischen Substrat und Target ist, desto geringere Schichtdicken werden er-

zeugt. Grund dafür ist einerseits, dass ein geringerer Teil des Teilchenstroms, der vom Target ablatiert wird, genutzt werden kann. Andererseits werden bei einem steileren Winkel des Substrates mehr Teilchen auf Grund ihrer hohen kinetischen Energie wieder vom Substrat reflektiert und können somit nicht zum Schichtwachstum beitragen.

Schichten, welche mit unterschiedlichen Ablationszeiten abgeschieden wurden, mit dem Ziel, alle Schichten mit 1,5 µm Dicke herzustellen, wurden auf Veränderungen der Partikelanzahl, Rauheit, Härte und Haftfestigkeit untersucht. Es zeigte sich, dass die Schichten, die bei größerem Winkel als 0° abgeschieden wurden, mehr und auch größere Partikulate enthielten. Dies scheint hier aber keine Erhöhung der Rauheit zu bedingen. Die Rauheit aller Schichten mit gleicher Schichtdicke beträgt etwa 13 nm.

Die Prüfung der ta-C – Schichten mit dem Ritztest zeigte, dass je steiler das Substrat zum Target verkippt wurde, desto geringer wird die Haftfestigkeit der jeweiligen Schicht. Bei der Schicht, welche bei einem Winkel von 60° abgeschieden wurde, zeigte sich eine Schmierwirkung zwischen Indenter und Schicht. Dies deutet darauf hin, dass es sich vermehrt um eine graphitische Schicht handelt.

Die Härteprüfung bestätigt dies. Die Härtewerte für die Schichten, die bei 0° und 20° abgeschieden wurden, deuten auf einen sp^3 - Gehalt von etwa 40% bis 50% hin[13]. Die Schichten, die bei 60° abgeschieden wurden zeigen einen deutlich geringeren Härtewert von 20 GPa, was auf einen sp^3 - Gehalt von weniger als 30% deutet[13].

5.4 Zur Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Dotierungsmaterialien und des Dotierungsgrades auf die Schichteigenschaften

Es wurden 200 nm dicke mit Bor oder Silber dotierte ta-C – Schichten auf Silizium abgeschieden. Dabei wurde für die Ablation von Graphit eine Fluenz von

11 bis 12 $\frac{J}{cm^2}$, für die Ablation von Bor eine Fluenz von 6 $\frac{J}{cm^2}$ und für die Ablation von Silber eine Fluenz von 15 bis 16 $\frac{J}{cm^2}$ verwendet. Die ta-C – Schichten wurden jeweils unterschiedlich stark mit Bor oder Silber dotiert und

anschließend ihre Rauheit, die Partikulatanzahl und Schichtspannungen untersucht. Die Konzentration von Bor bzw. Silber in den ta-C – Schichten wurde dabei von 0,5%, 3,5%, 8,5%, 15%, 20% bis 40% variiert.

Für die mit Bor dotierten Schichten zeigte sich, dass je größer der Boranteil in den ta-C – Schichten ist, desto mehr Partikulate befinden sich darin. Eine Zunahme der Rauheit der unterschiedlich stark dotierten Schichten war dabei nicht festzustellen. Die Schichtspannungen, die in den ta-C – Schichten verringert werden sollte, zeigten jedoch eine Zunahme bzw. keine Verringerung.

Die Partikulatanzahl in den unterschiedlich stark mit Silber dotierten ta-C – Schichten stieg mit zunehmendem Silberanteil in den Schichten nur geringfügig. Es zeigten sich dabei aber kleine helle und runde Partikulate, bei denen angenommen wird, dass diese Silberschmelztröpfchen sind. Die Rauheit der dotierten ta-C – Schichten bleibt auch hier unabhängig vom Dotierungsgrad etwa konstant bei Werte zwischen 4 und 8 nm. Die in den Silber dotierten ta-C – Schichten gemessenen Schichteigenspannungen zeigen zwar eine Verringerung der Spannung um 5 GPa, dennoch konnten diese auch hier nicht vollständig auf 0 GPa reduziert werden.

Zur Optimierung der Eigenschaften der dotierten ta-C – Schichten ist es notwendig weitere Experimente mit unterschiedlichem Dotierungsmaterial und unterschiedlichen Dotierungsgraden durchzuführen. Vor allem könnte dabei die Verwendung von sehr geringen Dotierungsgraden zwischen 0,01% und 20% sowie sehr hohen Dotierungsgraden, bei denen der Anteil des Dotanten größer als 50% ist, Aufschluss über den Einfluss des Dotierungsmaterials und des –grades geben. Hierzu müssten ebenfalls genaue Strukturanalysen der Schichten folgen. Speziell in Hinblick darauf, wie sich das Dotierungsmaterial in der Schicht verteilt und welche Bindungen es mit dem ta-C eingeht. Dazu könnten dotierte ta-C – Schichten mit wesentlich größeren Schichtdicken im Bereich 1 μm bis 2 μm hergestellt werden und an diesen auch Untersuchungen hinsichtlich der Härte und Haftfestigkeit bzw. Verschleißfestigkeit vorgenommen werden.

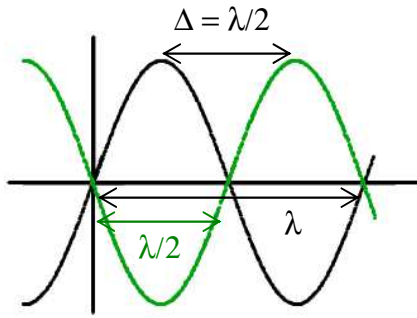


Abbildung 65: Diagramm zweier Wellen mit einer Phasendifferenz von π .

Für den Fall, dass $n_0 < n_1 > n_2$ ergibt sich nur ein Phasensprung um π beim Übergang vom ersten Medium in die Schicht. Hierbei muss bei der Berechnung ein Gangunterschied von $\frac{\lambda}{2}$ addiert werden.

Der Einfachheit halber wird hier der Rechenweg für den ersten Fall, $n_0 < n_1 < n_2$, dargestellt; am Ende aber für beide Fälle die Berechnungsformel angegeben.

Der optische Gangunterschied Δ wird hierfür folgendermaßen ermittelt:

$$\Delta = n_1 \cdot |\overline{AB}| + n_1 \cdot |\overline{BC}| - n_0 \cdot |\overline{AE}| \text{ und da } |\overline{AB}| = |\overline{BC}|, \text{ ergibt sich für}$$

$$\Delta = 2 \cdot n_1 \cdot |\overline{AB}| - n_0 \cdot |\overline{AE}|.$$

Um die Strecke $|\overline{AB}|$ zu ermitteln, wird das Dreieck ABD herangezogen und es ergibt sich folgendes: $|\overline{AB}| = \frac{d}{\cos(\beta)}$. Für die Strecke $|\overline{AE}|$ wird das Dreieck AEC herangezogen: $|\overline{AE}| = |\overline{AC}| \cdot \sin(\alpha)$. Und da das Dreieck ABC gleichschenkelig ist, ergibt sich daraus für die Strecke $|\overline{AC}|$: $|\overline{AC}| = 2 \cdot |\overline{DB}| = 2 \cdot d \cdot \tan(\beta)$. Unter der Voraussetzung, dass es sich beim ersten Medium um Luft handelt, wird der Einfachheit halber angenommen, dass $n_0 \approx 1$.

Daraus ergibt sich für die gesamte Gleichung: $\Delta = 2 \cdot n_1 \cdot \frac{d}{\cos \beta} - 2 \cdot d \cdot \tan \beta \cdot \sin \alpha$,

zusammengefasst erhält man dann für den Gangunter-

$$\text{schied: } \Delta = 2 \cdot d \cdot \left(\frac{n_1}{\cos(\beta)} - \tan(\beta) \cdot \sin(\alpha) \right) \quad (\text{A.1}).$$

Unter Zuhilfenahme folgender Gleichungen: $\tan \alpha = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}$, $\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$,

$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ und der Bedingung, dass $n_0 \approx 1$ bzw. $n_0 < n_1 < n_2$ kann aus der Gleichung (A.1) die endgültige Berechnungsformel gebildet werden:

Für den Fall, dass $n_0 < n_1 > n_2$, ergibt sich dann die Formel:

$$\Delta = 2 \cdot d \cdot \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\alpha)} + \frac{\lambda}{2} \quad [59],$$

da es hier zu nur einem Phasensprung beim Eintreten des Messstrahls in die Schicht gibt.

Daraus lässt sich nun die Schichtdicke folgendermaßen ermitteln:

Nachfolgend nun die Herleitungen zur Berechnung der Schichtdicke aus den Interferenzmaxima und -minima, für den Fall $n_0 < n_1 < n_2$:

$$\Delta = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \rightarrow \begin{array}{l} \Delta_1 = \left(m_m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda_m \\ \Delta_2 = \left(m_n + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda_n \end{array} \quad [59]$$

m – Ordnung der Interferenz, $m = 1, 2, 3, \dots$ (für konstruktive Interferenz)

λ – Wellenlänge der einfallenden Strahlung

Indizes: **n** bezeichnet nachfolgendes Maximum bzw. Minimum nach **m**

$m_n - m_m = \frac{\Delta_2}{\lambda_n} - \frac{\Delta_1}{\lambda_m};$ $\Delta_m = \Delta_n = \Delta$ $m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot \lambda_m}{\lambda_n \lambda_m} - \frac{\Delta \cdot \lambda_n}{\lambda_n \lambda_m}$ $m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot (\lambda_m - \lambda_n)}{\lambda_n \lambda_m}$ $\Delta = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \cdot \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n)}$ $\rightarrow d = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n) \cdot 2 \cdot \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\alpha)}}$	$m_n - m_m = \frac{2 \cdot \Delta_2 - \lambda_n}{2 \cdot \lambda_n} - \frac{2 \cdot \Delta_1 - \lambda_n}{2 \cdot \lambda_m};$ $\Delta_m = \Delta_n = \Delta$ $m_n - m_m = \frac{(2 \cdot \Delta - \lambda_n) \cdot \lambda_m - (2 \cdot \Delta - \lambda_m) \cdot \lambda_n}{2 \cdot \lambda_n \lambda_m}$ $m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot (\lambda_m - \lambda_n) - \lambda_n \cdot \lambda_m}{\lambda_n \lambda_m}$ $\Delta = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n - \lambda_m \lambda_n)}$ $\rightarrow d = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n - \lambda_m \lambda_n) \cdot 2 \cdot \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\alpha)}}$
---	---

Um die Ordnung des Maximum m_m direkt bestimmen zu können, muss folgender Maßen vorgegangen werden:

$$\lambda_m \cdot m_m = m_n \cdot \lambda_n, \text{ da } \Delta_m = \Delta_n = \Delta$$

Wenn m_n das direkt nachfolgende Maximum nach m_m ist, also die Differenz $a = 1$, dann gilt:

$$m_n = m_m + 1$$

Daraus folgt:

$$\lambda_m \cdot m_m = (m_m + 1) \cdot \lambda_n = m_m \cdot \lambda_n + \lambda_n$$

$$\lambda_m = \lambda_n + \frac{\lambda_n}{m_m}$$

$$m_m = \frac{\lambda_n}{\lambda_m - \lambda_n} \text{ und } m_n = \frac{\lambda_m}{\lambda_m - \lambda_n}$$

Wobei die Wellenlängen λ_m und λ_n wie in Kapitel 2.3. beschrieben ermittelt werden können. Für die Berechnung in Hinsicht auf die Bestimmung des Mini-

mums kann in gleicher Weise verfahren werden, mit der Grundlage, dass

$$\Delta = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda.$$

Nachfolgend nun die Herleitungen zur Berechnung der Schichtdicke aus den Interferenzmaxima und -minima, für den Fall $n_0 < n_1 < n_2$:

Für Interferenzmaxima:

$$\Delta = \left(m - \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \rightarrow \begin{aligned} \Delta_1 &= \left(m_m - \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda_m \\ \Delta_2 &= \left(m_n - \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda_n \end{aligned} \quad [59]$$

Für Interferenzminima:

$$\Delta = m \cdot \lambda \rightarrow \begin{aligned} \Delta_1 &= m_m \cdot \lambda_m \\ \Delta_2 &= m_n \cdot \lambda_n \end{aligned} \quad [59]$$

m – Ordnung der Interferenz, $m = 1, 2, 3, \dots$ (für konstruktive Interferenz)

λ – Wellenlänge der einfallenden Strahlung

Indizes: **n** bezeichnet nachfolgendes Maximum bzw. Minimum nach **m**

$$m_n - m_m = \left(\frac{\Delta_2}{\lambda_n} + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{\Delta_1}{\lambda_m} + \frac{1}{2}\right); \Delta_m = \Delta_n = \Delta$$

$$m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot \lambda_m}{\lambda_n \lambda_m} - \frac{\Delta \cdot \lambda_n}{\lambda_n \lambda_m}$$

$$m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot (\lambda_m - \lambda_n)}{\lambda_n \lambda_m}$$

$$\Delta = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \cdot \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n)}$$

$$\rightarrow d = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n) \cdot 2 \cdot \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\alpha)}}$$

$$m_n - m_m = \frac{\Delta_2}{\lambda_n} - \frac{\Delta_1}{\lambda_m};$$

$$\Delta_m = \Delta_n = \Delta$$

$$m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot \lambda_m}{\lambda_n \lambda_m} - \frac{\Delta \cdot \lambda_n}{\lambda_n \lambda_m}$$

$$m_n - m_m = \frac{\Delta \cdot (\lambda_m - \lambda_n)}{\lambda_n \lambda_m}$$

$$\Delta = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \cdot \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n)}$$

\rightarrow

$$d = \frac{(m_n - m_m) \cdot \lambda_n \lambda_m}{(\lambda_m - \lambda_n) \cdot 2 \cdot \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\alpha)}}$$

Um die Ordnung des Maximum m_m bzw. m_n direkt bestimmen zu können, muss folgender Maßen vorgegangen werden:

$$\lambda_m \cdot \left(m_m - \frac{1}{2}\right) = \left(m_n - \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda_n, \text{ da } \Delta_m = \Delta_n = \Delta$$

Wenn m_n das direkt nachfolgende Maximum nach m_m ist, also die Differenz $a = 1$, dann gilt:

$$m_n = m_m + 1$$

Daraus folgt:

$$\lambda_m \cdot m_m - \frac{\lambda_m}{2} = (m_m + 1) \cdot \lambda_n - \frac{\lambda_n}{2} = m_m \cdot \lambda_n + \lambda_n - \frac{\lambda_n}{2}$$

$$m_m \cdot (\lambda_m - \lambda_n) = \frac{\lambda_n + \lambda_m}{2}$$

$$m_m = \frac{\lambda_n - \lambda_m}{2 \cdot (\lambda_m - \lambda_n)} \text{ und } m_n = \frac{3 \cdot (\lambda_m + \lambda_n)}{2 \cdot (\lambda_m - \lambda_n)}$$

Wobei die Wellenlängen λ_m und λ_n wie in Kapitel 2.3. beschrieben ermittelt werden können. Für die Berechnung in Hinsicht auf die Bestimmung des Minimums kann in gleicher Weise verfahren werden, mit der Grundlage, dass $\Delta = m \cdot \lambda$.

Literatur

- [1] Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH, Härteprüfung nach Vickers; Oktober 2008
- [2] Ingenieursparadies.de, Graphit; Zugriff am 19.5.2010
- [3] Weißmantel, Reißer: Erzeugung von superharten Kohlenstoffschichten mit niedrigen inneren Spannungen durch sukzessives Laserpulsabscheiden und -tempern, Galvanotechnik Band 97 Heft 4 Jahrgang 2006, Eugen G. Leuze Verlag
- [4] VDI 2840, Kohlenstoffschichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften, VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, November 2005
- [5] Hans-Joachim Scheibe, Volker Weihnacht und Thomas Stucky: Extrem harte Kohlenstoffschichten unter Fertigungsbedingungen abscheidbar; 11.06.2008; maschinenmarkt.vogel.de; Zugriff am 25.5.2010
- [6] Maus. J.: Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an laserpulsabgeschiedenen Molybdänsulfidschichten und superharten amorphen Kohlenstoffschichten, Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik, Diplomarbeit, 2009
- [7] Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. -EFDS- ; Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik -IST-, Braunschweig ; Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik -IWS-, Dresden: Kohlenstoffschichten - tribologische Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung : Workshop, Dortmund; 25. Mai 2004. Tagungsband; Dresden, 2004
- [8] Härtegrade nach Mohs DIN EN 101
- [9] Periodensystem der Elemente
- [10] Graphitfolie und Packungen Sicherheitsdatenblatt, 91|55|EU, überarbeitet am 1.3.2005
- [11] Walter Schumann: Edelsteine und Schmucksteine. 13. Auflage. BLV Verlags GmbH, 1976/1989, ISBN 3-405-16332-3

- [12] NIGRIN Hochleistungsformel, Materialeigenschaften Graphit, url:
<http://www.hochleistungsformel.de/hochleistungsformel/graphit.php>, Zugriff am 19.5.2010
- [13] D. Rost: Laserpulsabscheidung von superharten Schichten auf der Basis von diamantartigem Kohlenstoff und kubischem Bornitrid; TU Ilmenau, Fachbereich Maschinenbau, Dissertation; 2007
- [14] Siegfried Hunklinger: Festkörperphysik; 1. Oktober 2007; Oldenburgverlag; ISBN-10: 3486575627
- [15] Mike Rodewalt: Researchers discover method for mass production of nanomaterial graphene. In: UCLA Newsroom. 10. Nov. 2008, abgerufen am 12. Nov. 2010.
- [16] Zenji Nishiyama: Über den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs.; Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei ; Volume 71, Numbers 9-10 / September 1931; Springer Berlin / Heidelberg
- [17] A. Grill: Electrical and optical properties of diamond-like carbon, Thin Solid Films, Volumes 355-356, 1 November 1999, S. 189-193
- [18] Dortmunder Datenbank
- [19] Gühring oHG: Leistungsoptimierung moderner Werkzeuge und verschleißträchtiger Bauteile mit Hartstoff- und Gleitschichten aus Gühringeigener Entwicklung und Fertigung
- [20] MICRO-CERAMIC GmbH: Physikalische, chemische Eigenschaften im Vergleich, 8902 Urdorf Schweiz
- [21] COHERENT Germany: User Manual LPXPro TM Series. – LP Part Number: 265870
Document Code: A0607LPXPro. – 07/2006 – S.319
- [22] Vorlesungshefter "Physikalische Technologien", 7. Semester, FH Mittweida, 2009/2010
- [23] Andreas Leson: „nano for production“ – Von der Nanotechnologie-Forschung in die Maschinen-Praxis, Fraunhofer IWS Dresden
- [24] Presseinformation VI / 2004; IWS Dresden auf der Hannover-Messe 2004

- [25] Weißmantel, S. et.al. : Preparation of superhard amorphous carbon films with low internal stress, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 188-189, November-December 2004, Pages 268-273, Proceedings of the 31st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films
- [26] A. -S. Loir, et.al.: Deposition of tetrahedral diamond-like carbon thin films by femtosecond laser ablation for applications of hip joints, *Thin Solid Films*, Volumes 453-454, 1 April 2004, Pages 531-536
- [27] Tsuyoshi Yoshitake et.al.: The effects of substrate temperature and laser wavelength on the formation of carbon thin films by pulsed laser deposition, *Diamond and Related Materials*, Volume 8, Issues 2-5, March 1999, Pages 463-467
- [28] I. Gerhards, *et al.*: Ion beam synthesis of amorphous carbon thin films containing metallic nanoclusters, *Surf. Coat. Technol.* 158-159 (2002), pp. 114-119
- [29] S.C.H. Kwok et.al.: „Hemocompatibility and anti-bacterial properties of silver doped diamond-like carbon prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition“, *Diamond and Related Materials*, Volume 16, Issues 4-7, April-July 2007, Pages 1353-1360
- [30] H.-S. Zhang et.al. : Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver, *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 5, Part 2, 30 December 2008, Pages 2551-2556
- [31] H.-W. Choi et.al.: Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system, *Thin Solid Films*, Volume 516, Issues 2-4, 3 December 2007, Pages 248-251
- [32] F.R. Marciano: The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices, *Diamond and Related Materials*, Volume 17, Issues 7-10, July-October 2008, Pages 1674-1679
- [33] B. Kleinsorge et.al. : Electrical and optical properties of boronated tetrahedrally bonded amorphous carbon (ta-C: B); *Diamond and Related Materials*, Volume 7, Issues 2-5, February 1998, Pages 472-476

- [34] Jui-Chen Pu et.al.: Characterization of boron-doped diamond-like carbon prepared by radio frequency sputtering, Thin Solid Films, Article in Press
- [35] A. Sikora et.al.: Structural and electrical characterization of boron-containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation, Solid State Sciences, Volume 11, Issue 10, October 2009, Pages 1738-1741
- [36] H. Li et.al.: Investigation on crystalline structure, boron distribution, and residual stresses in freestanding boron-doped CVD diamond films, Journal of Crystal Growth, Volume 312, Issues 12-13, 1 June 2010, Pages 1986-1991
- [37] Grüttner, H.: Femtosekundenlaser – Mikrobearbeitung von Metallen, Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik, Diplomarbeit, 2009
- [38] C. Bauer: "Superharte, unterschiedlich gradierte PVD-Kohlenstoffschichten mit und ohne Zusätze von Titan und Silizium", Dissertation, Fakultät Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH), 2003
- [39] T.A. Friedmann *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **71** (26) (1997), p. 3820.
- [40] X. W. Liu et.al.: Optical properties of amorphous carbon nitride synthesized on Si by ECR-CVD, Surface and Coatings Technology, Volume 135, Issues 2-3, 15 January 2001, Pages 184-187
- [41] D. Rost: „Laserpulsabscheidung und Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von kubischem Bornitridschichten“, Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik, Diplomarbeit, 2001
- [42] Entwickelt von R. Grothmann, Prof. an der katholischen Universität Eichstätt.
URL: <http://eumat.sourceforge.net/german/index.html>
(Zugriff am 10.8.2010)
- [43] Surpuls Process Equipment Corp.; DEKTAK 3030;
<http://www.specequipment.com/ccp1872-dektak-3030-surface-profiler-item0017.htm>; Zugriff am 20.5.2010

- [44] Martin, L.: „Magnetische Kopplungen innerhalb eines Magneto-Optischen Speicherschichten“, Universität Kassel, 2005
- [45] FraunhoferIWS Dresden, Eigenspannungsmessungen an dünnen Schichten;
<http://www.iws.fraunhofer.de/technologien/x-ray-optics/technologien510.php?thema=stress>, verfügbar am 20.5.2010
- [46] I.-M. Eichentopf, et.al.: Variation der Verspannung optischer dünner Schichten abgeschieden mit DIBD, Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., XIV. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie Mühlleithen, 13.-15. März 2007
- [47] Berkovich, E.S.: "Three-Faceted Diamond Pyramid for Studying Microhardness by Indentation," *Zavodskaya Laboratoria*, Vol. 13 #3, 1950, S. 345-347
- [48] URL:
http://www.bam.de/de/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_5/fg56/fg56_ag1c.htm, Verfügbar am 06.08.2010
- [49] Jörgensen, G.: "Methoden zur Haftfestigkeitsprüfung diamantbeschichteter Hartmetall-Wendeschnidplatten", Tectum Verlag Marburg, 2001
- [50] C. Schulze: Laserpulsabscheidung und Optimierung der Eigenschaften von ta- C Schichten auf dreidimensionalen Bauteilen, Praktikumsbericht, Hochschule Mittweida, FB MPI, FG Physik, 2009
- [51] H.-W. Choi et.al.: Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system, *Thin Solid Films*, Volume 516, Issues 2-4, 3 December 2007, Pages 248-251
- [52] T.L. Brown et.al.: "Chemie – ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler, VCH, 1988
- [53] DIN EN 1071-3
- [54] Arbeitsgruppe „Mikromechanik – Mikrohärtemessung“, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, URL:
http://www.bam.de/de/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_5/fg56/fg56_ag1c.htm, Verfügbar am 06.08.2010

- [55] Merkel M., Thomas K..H.: Taschenbuch der Werkstoffe, Fachbuchverlag Leipzig, Carl Hanser Verlag, 2003
- [56] Versuchsanleitung „Mikrohärteprüfung“, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin
- [57] Christian Ullner: Die Reihe DIN EN ISO 14577 – Erste weltweit akzeptierte Normen für die instrumentierte Eindringprüfung, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin
- [58] Praktikum Werkstofftechnik, Versuch Härteprüfung, FH Schmalkalden, FB Elektrotechnik, Stand Sep.99
- [59] H. Stroppe: „PHYSIK – Für Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften“, Fachbuchverlag Leipzig, Carl Hanser Verlag, 12. Auflage, 2003
- [60] URL:
<http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff>, Verfügbar am 1.5.2010

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Steffen Weißmantel für die Betreuung und Unterstützung während der Diplomarbeit.

Ganz besonderer Dank gilt Frau Dipl. Ing. (FH) Katja Günther für ihre Unterstützung während der Anfertigung der Diplomarbeit und darüber hinaus für die vielen fachlichen Diskussionen, Hilfestellungen und Ratschläge. Außerdem ein Dank für die Anfertigung der Härtemessungen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Laserinstitutes Mittelsachsen e.V. für die angenehme Zusammenarbeit und Unterstützung bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, 4. Januar 2011